N° d'ordre : 141

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

François-Bernard MARTIN

INGÉNIEUR E.S.O.

Conception et réalisation de montages de mesure de la biréfringence induite par des Ondes lumineuses intenses.

Application aux mesures des Polarisabilités optiques linéaire et non linéaire.

Soutenue le 14 juin 1971, devant la Commission d'Examen :

M. A. PACAULT	Membre correspondant de l'Institut, Professeur ..	*Président*
M. P. BOTHOREL	Professeur	*Examinateurs*
M. S. KIELICH	Professeur associé	
M. J. DUCUING	Professeur	
M. J.R. LALANNE	Maître-Assistant agrégé, Docteur ès Sciences	

— 1971 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543509_0011

N° d'ordre : 141

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

François-Bernard MARTIN

INGÉNIEUR E.S.O.

Conception et réalisation de montages de mesure de la biréfringence induite par des Ondes lumineuses intenses.

Application aux mesures des Polarisabilités optiques linéaire et non linéaire.

Soutenue le 14 juin 1971, devant la Commission d'Examen :

M.	A. PACAULT	Membre correspondant de l'Institut, Professeur ..	*Président*
M.	P. BOTHOREL	Professeur	*Examinateurs*
M.	S. KIELICH	Professeur associé	
M.	J. DUCUING	Professeur	
M.	J.R. LALANNE	Maître-Assistant agrégé, Docteur ès Sciences	

— 1971 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

AVANT-PROPOS

Monsieur le Professeur A. PACAULT, membre correspondant de l'Institut, a bien voulu m'accueillir au Centre de Recherches Paul Pascal. Il m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse. Qu'il me permette de lui exprimer ici tous mes remerciements.

Monsieur le Professeur P. BOTHOREL m'a réservé un excellent accueil dans son groupe de recherche. Ses conseils m'ont été précieux et je tiens à lui témoigner toute ma reconnaissance.

Monsieur le Professeur S. KIELICH m'a permis, par son aide sur le plan théorique, d'avoir une vision plus nette des phénomènes que j'ai étudiés. Il a, de plus, accepté de juger ce travail. Je l'en remercie vivement.

Monsieur le Professeur J. DUCUING, à qui je dois une partie de ma formation et dont les conseils furent déterminants lors de mon orientation vers la recherche scientifique, a bien voulu juger ce travail. Je lui exprime ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur J.R. LALANNE, Docteur ès sciences, qui m'a proposé le sujet de cette thèse et a dirigé avec intérêt et bienveillance ce travail. Ses nombreux conseils, son aide, et ses encouragements amicaux ont contribué, pour une large part, à la réalisation de cette thèse. Je lui en suis très reconnaissant.

Enfin, je remercie mes camarades de laboratoire ainsi que le personnel des services généraux du Centre de Recherches Paul Pascal, qu'il s'agisse des services techniques (verre, mécanique, électronique...) ou des services administratifs (secrétariat, impression...) pour leur aimable collaboration.

SOMMAIRE

INTRODUCTION. 7

THEORIE 9

I - ORIENTATION ET REDISTRIBUTION MOLECULAIRES 10
II - HYPERPOLARISABILITE. 14
III - FLUCTUATIONS DU NOMBRE-DENSITE 15
IV - ACTIVITE OPTIQUE INDUITE 15
V - ELECTROSTRICTION 16
VI - EFFET ELECTROCALORIFIQUE 20
VII - AUTRES EFFETS 20
VIII - RECAPITULATION DES RESULTATS 21
1. Biréfringence induite. 21
2. Diffusion Rayleigh Dépolarisée 21

EXPERIENCES DE BI. 23
I - OPTIQUE NON LINEAIRE ET BI. 23
II - PRINCIPE DE NOS EXPERIENCES DE BI. 25
III - MONTAGES DE MESURE DE BI 27
GENERALITES EXPERIMENTALES. 31
I - TECHNOLOGIE DE LA BI 31
1. Les lasers 31
1.1. Les lasers déclenchés 32
1.1.1. Milieux actifs 32
1.1.2. Miroir avant 37
1.1.3. Prisme à réflexion totale. 37
1.1.4. Turbine. 37
1.1.5. Flashes. 37
1.1.6. Emission 39
1.2. Les lasers à gaz. 40
1.2.1. Laser He-Cd. 40
1.2.2. Laser He-Ne. 40
2. Composants optiques. 40

2.1. Polarisation des ondes 40
2.1.1. Prismes de Glan 40
2.1.2. Prismes de Glazebrook 41
2.1.3. Orientation des polariseurs 41
2.2. Filtrage 41
2.2.1. Filtres 41
2.2.2. Prismes 42
2.3. Doublement de fréquence 42
3. Détecteurs 44
3.1. Photomultiplicateurs 44
3.1.1. XP 1002 44
3.1.2. 150 CVP 44
3.2. Cellule rapide 45
3.3. Oscilloscope 45
4. Purification des liquides 45
4.1. Pureté 45
4.2. Dépoussiérage 45
4.3. Cellules 46

II - TECHNOLOGIE DE LA DRD 49

III - MESURES ANNEXES 49
1. Mesures d'indice de réfraction 49
2. Mesures de densité 54

MESURES RELATIVES DES CONSTANTES DE BIREFRINGENCE INDUITE 55

I - ETUDE PHENOMENOLOGIQUE 55
1. Variance de $(\Delta I/I)^{1/2}$ *en fonction de* $< E^2 >$ 55
1.1. Test de linéarité 57
1.2. Signification de l'ordonnée à l'origine 57
1.3. Comparaison de b_1 et b_2 57
1.4. Sensibilité de la méthode 59
2. Variation de $(\Delta I/I)^{1/2}$ *en fonction de la longueur de la cuve l* 60
II - MESURES DES FORTES ANISOTROPIES 63
1. Montage $\lambda_{ind} = 0,6943\ \mu - \lambda_{ana} = 0,4416\ \mu$ 64
2. Montage $\lambda_{ind} = 1,06\ \mu - \lambda_{ana} = 0,6328\ \mu$ 64

III - MESURES DES FAIBLES ANISOTROPIES 67
1. Montage λ_{ind} = 1,06 µ - λ_{ana} = 0,53 µ 67
1.1 Réglages. 68
1.2. Résultats. 70

COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS PAR BI ET PAR DRD 73

I - ETUDE CRITIQUE DE NOS RESULTATS 73
1. Différence entre les divers résultats 73
1.1. Différence entre nos résultats et ceux de PAILLETTE. . . . 73
1.2. Différence entre nos résultats et ceux d'EKS. 75
2. Dispersion de l'anisotropie optique moléculaire. 76
II - COMPARAISON ENTRE LES RESULTATS OBTENUS PAR BI ET PAR DRD 77

IMPORTANCE DES PHENOMENES DE REDISTRIBUTION ET DE FLUCTUATIONS RADIALES EN BI ET DRD. 85

I - METHODE DE DETERMINATION 85
II - RESULTATS. 86

DETERMINATION DE L'HYPERPOLARISABILITE DANS LE CAS DE MOLECULES DE FAIBLE ANISOTROPIE. 89

I - PRINCIPE. 89
II - APPLICATION A LA DETERMINATION DE LA POLARISABILITE D'ORDRE TROIS DU TETRACHLORURE DE CARBONE. 91
1. Dispositif expérimental. 91
2. Résultats. 91
3. Calcul des valeurs absolues des différentes contributions à la constante du tétrachlorure de carbone 92
4. Conception d'un nouveau dispositif de mesure de la polarisabilité d'ordre trois dans le cas de molécules faiblement anisotropes. 94
4.1. Principe. 94

CONCLUSION. 97

APPENDICE. 99

TRAITEMENT MATHEMATIQUE DES RESULTATS. 99

1. Rappel sur la méthode des moindres carrés. 100

1.1. Conditions d'application. 100

1.2. Détermination et tests des paramètres 101

1.2.1. Ajustement. 101

1.2.2. Variance totale 101

1.2.3. Variance conditionnelle ou résiduelle. . . . 101

1.2.4. Coefficient de corrélation. 102

1.2.5. Variances des valeurs observables. 102

1.2.6. Comparaison des coefficients d'une droite de régression à ceux d'une droite théorique donnée. 103

1.2.7. Test de linéarité 103

1.2.8. Comparaison de deux coefficients de régression. 104

1.2.9. Variance d'une valeur calculée de y'. . . . 104

2. Application de la méthode des moindres carrés à nos résultats expérimentaux 105

BIBLIOGRAPHIE. 107

ANNEXES. 109

TABLEAUX

1	page	42	Filtres interférentiels - Caractéristiques
2	"	43	Combinaisons de filtres
3	"	51	Variations de n et n^2 avec λ
4	"	52	Variations de $(n^2 - 1)^2/(n^2 + 2)^2$ avec λ
5	"	53	Variations de $\gamma_\lambda/\gamma_{5461}$ avec
6	"	54	Densités et masses molaires
7	"	58	Paramètres de l'ajustement linéaire $(\Delta I/I)^{1/2} = b < E^2 >$
8	"	65	Biréfringence induite λ_{ind} = 0,6943 µ λ_{ana} = 0,4416 µ
9	"	66	Biréfringence induite λ_{ind} = 1,06 µ λ_{ana} = 0,6328 µ
10	"	71	Biréfringence induite λ_{ind} = 1,06 µ λ_{ana} = 0,53 µ
11	"	74	Comparaison des divers résultats de BI et d'EKS
12	"	76	Variations d'indice dues à l'électrostriction et à la BI
13	"	77	Variations avec λ de $B_{CS_2}/B_{Benzène}$
14	"	79	Comparaison BI-DRD
15	"	81	Anisotropie optique moléculaire apparente λ_{ind} = 0,6943 µ λ_{ana} = 0,4416
16	"	82	Anisotropie optique moléculaire apparente λ_{ind} = 1,06 µ λ_{ana} = 0,6328
17	"	83	Anisotropie optique moléculaire apparente λ_{ind} = 1,06 µ λ_{ana} = 0,53
18	"	87	Paramètre de corrélation radiale J_R et importance de la redistribution
19	"	93	Valeur absolue de la constante de BI du CCl_4
20	"	94	Hyperpolarisabilité du CCl_4

PHOTOS

1	"	29	Montage λ_{ind} = 1,06 µ λ_{ana} = 0,6328 µ
2	"	29	Montage λ_{ind}=1,06 µ λ_{ana} = 0,53 µ
3	"	33	Cavité laser
4	"	33	Prisme tournant
5	"	35	Emission des flashes
6	"	35	Emission du laser. Fonctionnement "en relaxé"
7	"	35	Emission du laser. Fonctionnement "en déclenché"
8	"	47	Une des cuves de mesure l = 32,32 cm
9	"	47	Une cuve courte l = 3,36 cm
10	"	99	Oscillogramme

FIGURES

1	page	18	Etude cinétique de l'établissement de l'électrostriction
2	"	24	Principe des expériences de BI
3	"	28	Montage de BI à faisceau d'analyse continu
4	"	28	Montage de mesure de BI à faisceau d'analyse impulsionnel
5	"	38	Répartition énergétique transverse du faisceau laser IR
6	"	38	Schéma du montage à effet de champ
7	"	56	Variation du signal d'analyse en fonction de la puissance inductrice dans le cas du montage λ_{ind} = 1,06 µ λ_{ana} = 0,6328 µ
8	"	62	Variation du signal d'analyse en fonction de la longueur de la cuve pour des puissances inductrices moyennes
9	"	62	Variation du signal d'analyse en fonction de la longueur de la cuve pour de fortes puissances inductrices
10	"	70	Réglage de l'analyseur dans le montage λ_{ind} = 1,06 µ λ_{ana} = 0,53 µ
11	"	72	Variation du signal d'analyse en fonction de la puissance inductrice dans le cas du montage λ_{ind} = 1,06 µ λ_{ana} = 0,53 µ
12	"	96	Dispositif automatisé de mesure de l'hyperpolarisabilité

ANNEXES

1	"	111	Tableau synoptique de l'électronique du laser déclenché
2	"	112	Trigger et circuit de charge des flashes
3	"	113	Mise en forme de signaux pour stabilisation de vitesse
4	"	113	Stabilisation de la vitesse de rotation de la turbine
5	"	114	Tête de prisme
6	"	115	Flashes au xénon
7	"	116	Amorçage des flashes
8	"	116	Commande d'amorçage des flashes
9	"	117	Commande d'impulsion unique
10	"	117	Dispositif à retard

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

B	Constante de Biréfringence Induite par les ondes laser (équation(5))
BI	Biréfringence Induite par les ondes laser
b	Contribution à la constante de BI définie équation (15)
C_p	Chaleur spécifique à pression constante
$[C]$	Tenseur de la polarisabilité moléculaire d'ordre trois
D	Facteur de dépolarisation en lumière naturelle
DRD	Diffusion Rayleigh Dépolarisée
d	Masse volumique
$[d]$	Tenseur de gyration non linéaire
$\vec{E}$	Champ électrique de l'onde inductrice
EKS	Effer Kerr Statique
$\mathcal{E}$	Eclairement incident dans les expériences de DRD
$\mathcal{E}\{\ \}$	Espérance mathématique
exp.	Expérimental
$\vec{F}$	Champ interne
$g^{(2)}_{(r_p, r_q)}$	Fonction de corrélation radiale du second ordre
H	Coefficient défini équation (46)
I	Intensité du faisceau d'analyse
ΔI	Intensité de la composante de l'onde d'analyse de polarisation perpendiculaire à la polarisation initiale, due à l'action de l'onde inductrice
i	Composante horizontale de l'intensité Rayleigh diffusée à 90°
i	Contribution à i définie équation (20)
J_A	Paramètre de corrélation angulaire
J_R	Paramètre de corrélation radiale
K	Constante d'effet Kerr Statique
k	Constante de Boltzmann
L	Coefficient défini équation (16)
$\mathcal{L}\{\ \}$	Loi de probabilité
l	Longueur de la cuve de mesure
$\vec{M}$	Moment dipolaire induit
N_A	Nombre d'Avogadro
NL	Non-linéaire
n	Indice de réfraction du liquide

Δn	Variation de l'indice de réfraction sous l'action de l'onde inductrice
$n_{\parallel}$	Indice de réfraction dans la direction parallèle au champ électrique de l'onde inductrice
$n_{\perp}$	Indice de réfraction dans la direction perpendiculaire au champ électrique de l'onde inductrice
OR	Réorientation moléculaire
R	Coefficient défini équation (21)
RED	Redistribution moléculaire
R_{is}	Facteur de Rayleigh isotrope
r_o	Diamètre du faisceau laser inducteur
r_p, r_q, r_{pq}	Variables de position des molécules p et q
S	Coefficient défini équation (36)
T	Température
t	temps
u.a.	Unités arbitraires
u.e.s.	Unités électrostatiques
V_m	Volume molaire
V{ }	Variance
v	Vitesse du son
w	Energie potentielle d'une molécule soumise à un champ électrique externe
$[\alpha]$	Tenseur de la polarisabilité moléculaire d'ordre un
β	Coefficient d'absorption linéaire
γ^2	Anisotropie optique moléculaire
δ	Durée de l'impulsion laser
δ_{ij}	Symbole de Kroneker
ε	Constante diélectrique
θ_{pq}	Angle entre les axes principaux des molécules p et q
κ	Anisotropie de la polarisabilité d'ordre un
λ_{ana}	Longueur d'onde du faisceau d'analyse
λ_{ind}	Longueur d'onde du faisceau inducteur
λ_{Ray}	Longueur d'onde de mesure en DRD. Placés en indice d'une constante, les symboles λ_{ana}, λ_{ind} et λ_{Ray} indiquent pour quelles longueurs d'onde a été mesurée la constante.
ξ	Facteur de dispersion défini équation (25)
ρ	Nombre densité $\rho = N_A/V_m$
ψ	Déphasage
χ	Susceptibilité électrique du liquide

Ψ Facteur de correction d'absorption intrinsèque

$< >$ Valeur moyenne

Les symboles utilisés dans l'appendice "traitement mathématique des résultats" sont définis au fur et à mesure et sont totalement indépendants de ceux indiqués ci-dessus.

CONCEPTION ET REALISATION DE MONTAGES DE MESURE DE LA BIREFRINGENCE INDUITE PAR DES ONDES LUMINEUSES INTENSES

APPLICATION AUX MESURES DES POLARISABILITES OPTIQUES LINEAIRE ET NON-LINEAIRE

INTRODUCTION

La biréfringence induite (BI) par des ondes lumineuses intenses, prévue théoriquement par BUCKINGHAM (1) en 1956, n'a été mise en évidence expérimentalement qu'en 1964 par MAYER et GIRES (2) ; les lasers de très forte intensité pouvant seuls provoquer ce phénomène . Depuis, de nombreuses théories, en particulier celle de KIELICH (3), et le traitement en théorie quantique des champs de ATKINS et BARRON (4), ont tenté d'expliquer cet effet. Parallèlement, des méthodes expérimentales étaient mises au point (5) (6) (7) (8) donnant cependant des résultats très différents. De plus, les théories élaborées pour l'effet KERR statique (EKS) (9 à 13) et les mesures obtenues par cette méthode (14 à 17), souvent très différentes entre elles, ont largement contribué à augmenter la confusion.

A l'heure actuelle, il est très difficile de "faire le point", tant théoriquement qu'expérimentalement. C'est pourquoi nous ne donnerons dans la partie théorique de notre thèse que les éléments permettant d'interpréter, par la suite, nos résultats expérimentaux, renvoyant aux documents originaux des différents auteurs pour les calculs complets. Nous nous sommes efforcés, tout au long de notre travail, de garder les résultats expérimentaux bruts le plus longtemps possible, soit pour des comparaisons, soit même pour des interprétations. Le choix d'un modèle, que nous sommes pourtant obligés de faire dans la partie théorique de ce travail, risque ainsi de moins influencer nos conclusions. Nous avons choisi un modèle simple, facilitant l'interprétation, sachant que certains modèles plus élaborés sont probablement plus proches de la réalité. Mais le nombre des paramètres qu'ils font intervenir est tel que la séparation des variables est difficile. De plus, la précision des mesures de BI, quoique très acceptable pour des phénomènes d'optique non linéaire, ne permet pas de trancher quant à la validité de certaines corrections.

Nous présenterons, tout d'abord, les éléments théoriques nécessaires à la compréhension de nos expériences. Nous décrirons ensuite nos différentes réalisations expérimentales puis nous discuterons des résultats obtenus et de leur interprétation.

THEORIE

THEORIE

De nombreuses théories sont à notre disposition puisque, depuis presque un siècle, l'effet Kerr statique (18) a passionné de nombreux chercheurs. L'apparition de la biréfringence induite par des ondes lumineuses intenses n'a apporté qu'une faible contribution théorique et les théories classiques ont été facilement adaptées à des champs électriques de très haute fréquence.

Deux hypothèses fondamentales ont tenté d'expliquer la biréfringence induite dans un liquide isotrope par un champ électrique de forte amplitude :

- l'orientation des molécules, hypothèse émise pour la première fois par LARMOR (19) et formulée théoriquement par LANGEVIN (9),
- la déformation des nuages électroniques explicitée par la théorie de VOIGT (20).

Une hypothèse complémentaire, basée sur l'électrostriction, (21) essaie d'expliquer le comportement du liquide dans un état stationnaire.

Pour expliciter les formules exprimant la biréfringence induite par une onde lumineuse intense de très faible durée (30 ns) dans un diélectrique liquide, nous avons choisi, comme point de départ, le modèle simple de LANGEVIN (9), adapté au champ électromagnétique d'une onde lumineuse, sachant que, dans un tel champ, les molécules, possédant ou non un moment dipolaire permanent, ont un comportement identique.

Nous n'avons tout d'abord tenu compte que des phénomènes dont le temps d'établissement est suffisamment bref pour être négligeable devant la durée de l'impulsion lumineuse : orientation (9), redistribution (22) (23), déformation des images électroniques (20), fluctuations du nombre densité (24), activité optique induite (41) indiquant plus sommairement par la suite l'influence des phénomènes à cinétique plus lente : électrostriction (25), effet électrocalorifique (26), etc..

I - ORIENTATION ET REDISTRIBUTION MOLECULAIRES

Notre étude a principalement porté sur le phénomène d'orientation moléculaire qui, à notre avis, est celui dont l'influence est la plus grande, tout au moins pour la plupart des corps que nous avons étudiés. Afin de tenter de cerner de plus près la réalité, nous avons modifié le modèle de LANGEVIN (9) à différents niveaux :

1 - Au niveau de l'évaluation de l'énergie potentielle d'une molécule soumise à un champ électrique extérieur, en tenant compte des considérations thermodynamiques de LANDAU et LIFCHITZ (27) et de TAMM (28).

Le champ électrique dû à l'onde lumineuse intense (λ_{ind}) et d'intensité efficace $< E^2 >$ induit sur la molécule un moment dipolaire $\vec{M}$. La molécule possède alors une énergie potentielle (27) (28)

$$w = -\frac{1}{2}\vec{M} \cdot \vec{E} \quad \text{où } \vec{M} = \alpha\vec{F} \qquad [1]$$

α étant la polarisabilité moléculaire linéaire et F le champ interne, c'est-à-dire celui auquel est soumise la molécule, et donné selon les calculs de LORENTZ par :

$$\vec{F} = \frac{n^2_{\lambda_{ind}} + 2}{3}\vec{E} \qquad [2]$$

. Si u est l'angle entre le champ électrique et l'axe principal de la molécule considérée comme un ellipsoïde de révolution,

il vient :
$$w = -\frac{1}{2}(\alpha_{\parallel\lambda_{ind}} EF\cos^2 u + \alpha_{\perp\lambda_{ind}} EF \sin^2 u) \qquad [3]$$

Soit :
$$w = -\frac{1}{2}\alpha_{\perp\lambda_{ind}} EF - \frac{1}{2}(\alpha_{\parallel\lambda_{ind}} - \alpha_{\perp\lambda_{ind}}) EF\cos^2 u \qquad [4]$$

En remplaçant, dans le calcul de LANGEVIN, l'expression de l'énergie potentielle w par celle obtenue équation [4], et en effectuant la suite des calculs, nous trouvons comme constante de BI et dans le cas de molécules à symétrie axiale :

$$B_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}} = \frac{n_{\parallel\lambda_{ana}} - n_{\perp\lambda_{ana}}}{\lambda_{ana} < E^2 >} \qquad [5]$$

$$B_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}} = \frac{6\pi\rho}{45kT\; n_{\lambda_{ana}}\cdot\lambda_{ana}} \left[\frac{n^2_{\lambda ind}+2}{3}\right]\left[\frac{n^2_{\lambda ana}+2}{3}\right]^2 \gamma'_{\lambda_{ind}}\cdot\gamma'_{\lambda_{ana}} \qquad |6|$$

γ' étant l'anisotropie optique moléculaire apparente.

Cette formule diffère de celle de LANGEVIN (9) par la valeur de l'exposant du coefficient $\left[\frac{n^2_{\lambda_{ind}}+2}{3}\right]$. Afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux obtenus en utilisant d'autres modèles, nous écrirons les différentes formules en plaçant un exposant x sachant que x = 1 dans notre modèle et x = 2 dans le modèle de LANGEVIN (9) ou celui de KIELICH (3). Cette valeur un, permettant une meilleure évaluation de l'énergie de polarisation dans le cas de liquides (27)(28), a été plusieurs fois obtenue par des théories classiques (21) (95). De plus, elle est en bon accord avec les résultats donnés par la théorie quantique des champs (4).

2 - En tenant compte des interactions moléculaires orientées. La formule |6| s'exprime alors facilement en fonction de l'anisotropie optique moléculaire de la molécule dans le milieu dense :

$$\gamma = \alpha_{//} - \alpha_{\perp}$$

et du paramètre de corrélations angulaires (3) du second ordre

$$J_A = \frac{\rho}{2V}\iint (3\cos^2\theta_{pq} - 1)\, g^{(2)}(r_p.r_q)\, d\vec{r}_p.d\vec{r}_q$$

$$B_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}} = \frac{6\pi\rho}{45kT\; n_{\lambda_{ana}}\cdot\lambda_{ana}} \left[\frac{n^2_{\lambda_{ind}}+2}{3}\right]^x\left[\frac{n^2_{\lambda_{ana}}+2}{3}\right]^2 \gamma\rangle_{ind}\cdot\gamma\rangle_{ana}(1+J_A) \qquad |7|$$

3 - En tenant compte des fluctuations anisotropes du champ moléculaire (fluctuations translationnelles du type KIRKWOOD (29) - YVON (30), que l'on voit déjà apparaître au niveau de l'équation de LORENTZ-LORENZ (22) :

$$V_m \frac{n^2-1}{n^2+2} = R_m^{(1)} + R_m^{(2)} + \ldots \qquad 8$$

avec

$$R_m^{(1)} = \frac{4}{3} N_A \alpha \qquad 9$$

$$R_m^{(2)} = \frac{8\pi}{3}\alpha^3 (1+2\kappa^2)\rho^2 \iint r_{pq}^{-6}\, g_{pq}^{(2)}(r_p.r_q)\, d\vec{r}_p.d\vec{r}_q \qquad 10$$

où $g^{(2)}(r_p.r_q)$ est la fonction de corrélation radiale (3) du second ordre et

$\kappa = \frac{\alpha_{//} - \alpha_{\perp}}{3\alpha} = \frac{\alpha_{//} - \alpha_{\perp}}{\alpha_{//} + 2\alpha_{\perp}}$ l'anisotropie de la polarisabilité.

$R_m^{(2)}$ peut encore s'écrire

$$R_m^{(2)} = \frac{4\pi}{3}\alpha^3(1 + 2\kappa^2)\, N_A\, J_R = \frac{8\pi}{3}\alpha^3(1 + 2\kappa^2)\, N_A < r_{pq}^{-6} > \qquad [11]$$

où $J_R = \frac{2\rho}{V_m} \iint r_{pq}^{-6}\, g^{(2)}(r_p.r_q)\, d\vec{r}_p\, d\vec{r}_q = 2 < r_{pq}^{-6} >$ est le paramètre de corrélation radiale (3) du second ordre.

Ainsi

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V_m = R_m^{(1)} \{1 + \alpha^2 (1 + 2\kappa^2)\, J_R + \ldots\} \qquad [12]$$

Au niveau de la constante de BI, ces fluctuations anisotropes du champ moléculaire donnent une contribution additive (3) qui conduit à :

$$B_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}} = \frac{6\pi\rho}{45kT\, n_{\lambda_{ana}\,\lambda_{ana}}} \left[\frac{n^2_{\lambda_{ind}} + 2}{3}\right]^x \left[\frac{n^2_{\lambda_{ana}} + 2}{3}\right]^2 \left[\gamma_{\lambda_{ind}}\, \gamma_{\lambda_{ana}} (1+J_A) + 9\, \alpha^2_{\lambda_{ind}}\, \alpha^2_{\lambda_{ana}} \left(1 + \frac{28}{5} \kappa_{\lambda_{ind}} \kappa_{\lambda_{ana}} + \ldots\right) J_R\right] \qquad [13]$$

Dans cette formule que nous pouvons écrire pour simplifier sous la forme :

$$B_{\lambda_{ana}\,\lambda_{ind}} = L\, \frac{4\pi\rho}{45kT} \left[\gamma_{\lambda_{ind}}\, \gamma_{\lambda_{ana}} (1 + J_A) + 9\, \alpha^2_{\lambda ind}\, \alpha^2_{\lambda ana} \left(1 + \frac{28}{5} \kappa_{\lambda_{ind}}\, \kappa_{\lambda_{ana}} + \ldots\right) J_R\right] \qquad [14]$$

$$B_{\lambda_{ana}\,\lambda_{ind}} = b_{\lambda_{ana}\,\lambda_{ind}}\, L \qquad [15]$$

avec * $L = \frac{3}{2n_{\lambda_{ana}\,\lambda_{ana}}} \left[\frac{n^2_{\lambda_{ana}} + 2}{3}\right]^2 \left[\frac{n^2_{\lambda_{ind}} + 2}{3}\right]^x$ [16]

nous pouvons ainsi distinguer deux contributions :

- l'une purement orientationnelle

$$b^{OR}_{\lambda_{ana}\,\lambda_{ind}} = \frac{4\pi\rho}{45kT}\, \gamma_{\lambda_{ind}}\, \gamma_{\lambda_{ana}} (1 + J_A) \qquad [17]$$

---

* x = 1 dans notre modèle pour les raisons indiquées ci-dessus. x = 2 dans les modèles de LANGEVIN (9) et KIELICH (3).

- l'autre due à la redistribution

$$b^{RED}_{\lambda_{ana}\,\lambda_{ind}} = \frac{4\pi\rho}{5kT}\ \alpha^2_{\lambda_{ind}}\ \alpha^2_{\lambda_{ana}} \left(1 + \frac{28}{5}\kappa_{\lambda_{ind}}\kappa_{\lambda_{ana}} + \ldots\right) J_R \qquad |18|$$

La première (9) a été de nombreuses fois interprétée (3) (10) (11) (12). La seconde (22), récemment discutée (23), provient, nous l'avons vu, des fluctuations anisotropes du champ moléculaire. Ces fluctuations sont cause d'une asymétrie dans la distribution spatiale des molécules. D'où le nom de redistribution.

Dans ces équations, nous ne faisons intervenir que les corrélations moléculaires du deuxième ordre. En fait, les corrélations d'ordre supérieur à deux jouent aussi un rôle très important dans les liquides (3).

Si nous comparons les formules obtenues à celles données pour la composante anisotrope de la diffusion Rayleigh (31) (32) (33)

$$i_{\lambda_{Ray}} = \frac{16}{15}\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^4 \rho \left(\frac{n^2_{\lambda_{Ray}} + 2}{3}\right)^2 \left[\gamma^2_{\lambda_{Ray}}(1 + J_A) + 9\,\alpha^4_{\lambda_{Ray}}\left(1 + \frac{28}{5}\kappa^2_{\lambda_{Ray}} + \ldots\right) J_R\right] \mathcal{E} \qquad |19|$$

$\mathcal{E}$ éclairement incident

que nous pouvons encore écrire : $i_{\lambda_{Ray}} = R\, i_{\lambda_{Ray}}$ |20|

avec $R = 12\,\frac{\pi^3}{\lambda^4}\left[\frac{n^2_{\lambda_{Ray}} + 2}{3}\right]^2 \mathcal{E}$ |21|

et décomposer en deux contributions :

- l'une due aux fluctuations d'orientation

$$i^{OR}_{\lambda_{Ray}} = \frac{4\pi\rho}{45}\,\gamma^2_{\lambda_{Ray}}\,(1 + J_A) \qquad |22|$$

- l'autre due aux fluctuations radiales

$$i^{RED}_{\lambda_{Ray}} = \frac{4\pi\rho}{5}\,\alpha^4_{\lambda_{Ray}}\left(1 + \frac{28}{5}\kappa^2_{\lambda Ray}\right) J_R \qquad |23|$$

nous voyons que, si les phénomènes d'orientation et de redistribution moléculaires sont prépondérants en BI, les informations obtenues par diffusion Rayleigh dépolarisée (DRD) et par BI sont théoriquement les mêmes. Les résultats expérimentaux sont alors directement comparables.

$$i_{\lambda_{Ray}} \propto B_{\lambda_{ana}\,\lambda_{ind}} < E^2 > \xi \qquad |24|$$

où
$$\xi = \frac{n_{\lambda_{ana}} (n^2_{\lambda_{Ray}} - 1)^4 (n^2_{\lambda_{ind}} + 2)}{(n^2_{\lambda_{ana}} - 1)^2 (n^2_{\lambda_{ind}} - 1)^2 (n^2_{\lambda_{Ray}} + 2)^2} \qquad |25|$$

est le terme de dispersion obtenu à partir de la loi de HAVELOCK (40).

Cette formule se simplifie considérablement si l'on fait $\lambda_{ind} = \lambda_{ana} = \lambda_{Ray}$

$$i \propto B < E^2 > \frac{n}{n^2 + 2} \qquad |26|$$

formule que l'on peut retrouver dans les travaux de KIELICH (32) avec un exposant différent pour le terme en $n^2 + 2$. Cette différence provient de la correction que nous avons effectuée sur le modèle de LANGEVIN (équation |1|).

BI et DRD conduisent donc à l'anisotropie optique apparente du liquide. Nous montrerons dans la suite de ce travail comment séparer les contributions des phénomènes d'orientation et de redistribution. Nous pourrons ainsi parvenir à l'anisotropie optique moléculaire apparente. Enfin, la connaissance du phénomène d'interactions moléculaires orientées permettra d'atteindre l'anisotropie optique moléculaire de la molécule isolée.

II - HYPERPOLARISABILITE

Correspondant à une déformation des nuages électroniques (20), la contribution due à l'hyperpolarisabilité est donnée par un terme additif de la forme :

$$B^{NL}_{\lambda_{ana}\,\lambda_{ind}} = \frac{4\pi\rho}{9} L\, C_{\lambda_{ana}\,\lambda_{ind}} \qquad |27|$$

soit encore
$$b^{NL}_{\lambda_{ana}\,\lambda_{ind}} = \frac{4\pi\rho}{9} C_{\lambda_{ana}\,\lambda_{ind}} \qquad |28|$$

où C est une constante du liquide composée d'éléments du tenseur de la polarisabilité d'ordre trois $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$. Cette constante peut être décomposée en deux parties, l'une isotrope et l'autre anisotrope :

$$C = C^{is} + C^{anis} \qquad |29|$$

avec
$$C^{is} = \frac{1}{15} (C_{\alpha\alpha\beta\beta} + 2C_{\alpha\beta\alpha\beta}) \qquad |30|$$

et
$$C^{anis} = \frac{1}{6} (C_{\alpha\beta\alpha\beta} - C_{\alpha\alpha\beta\beta}) \qquad |31|$$

Cette contribution, indépendante de la température, est relativement importante pour les molécules faiblement anisotropes (34 à 38). Par contre, cette importance diminue quand l'anisotropie augmente (86). La différence entre les mesures de DRD et celles de BI doit permettre de déterminer, surtout dans le cas des molécules peu anisotropes, la valeur de l'hyperpolarisabilité $C_{\lambda_{ana}\,\lambda_{ind}}$. Notons que cet effet, considéré seul, ne suit pas la relation de HAVELOCK (40) puisque

$$\frac{n_{//} - n}{n_{\perp} - n} = + 3$$

III- FLUCTUATIONS DU NOMBRE-DENSITE

Ce phénomène (39) n'apporte pas de contribution aux constantes de BI et de DRD mais il apparait dans les deux effets. Ces fluctuations conduisent en effet à une variation isotrope de l'indice de réfraction. Il faut donc une étude interférométrique pour constater cette variation en BI. De même, en Diffusion Rayleigh, elle apparait dans la composante isotrope de la diffusion. Cette variation d'indice est donnée par

$$\frac{\Delta n_{Fl}}{\lambda < E^2 >} = L \frac{2\pi}{3kT} \alpha^2 \{ < (\Delta\rho)^2 > V_m + 8 \alpha^2 \rho \, (< r^{-6} > + \alpha < r^{-9} > + \ldots) \quad |\underline{32}|$$

Les fluctuations de densité jouent certainement un rôle important dans les phénomènes d'autofocalisation. De plus, elles perturbent la relation de HAVELOCK (40)

$$\frac{n_{//} - n}{n_{\perp} - n} = - 2$$

qui n'est alors plus vérifiée.

IV- ACTIVITE OPTIQUE INDUITE

Ce phénomène, annoncé par KIELICH (41), et qui apparait dans le cas de liquides naturellement non optiquement actifs, se traduit par une rotation du plan de polarisation du faisceau d'analyse. Il se manifeste, que le faisceau inducteur soit polarisé rectilignement, circulairement, ou non polarisé. Dans le cas où le faisceau inducteur est polarisé rectilignement, la rotation du plan de polarisation du faisceau d'analyse est donnée par :

$$\theta_{NL} = (\theta_{NL}^{is} - \theta_{NL}^{anis}) < E^2 > \qquad |\overline{33}|$$

avec

$$\theta_{NL}^{is} = S \frac{4\pi\rho}{9} d_{\alpha\alpha\beta\beta}^{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}} \qquad |\overline{34}|$$

$$\theta_{NL}^{anis} = S \frac{4\pi\rho}{45} (3\, d_{\alpha\beta\alpha\beta}^{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}} - d_{\alpha\alpha\beta\beta}^{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}}) \qquad |\overline{35}|$$

et

$$S = \frac{\pi}{2\, n_{\lambda_{ana}}\, \lambda_{ana}} \left[\frac{n_{\lambda_{ana}}^2 + 2}{3}\right] \left[\frac{n_{\lambda_{ind}}^2 + 2}{3}\right]^x \qquad |\overline{36}|$$

$d_{\alpha\beta\gamma\delta}$ est le tenseur de giration non linéaire qui peut posséder des éléments non nuls même dans le cas de liquides non optiquement actifs.

Cet effet pourrait éventuellement perturber les mesures de BI alors qu'il n'apparait pas en DRD. Nous avons essayé de le mettre en évidence expérimentalement, mais, en accord avec les premières estimations (41), nous n'avons détecté aucun signal, même à l'extrême limite de sensibilité de notre montage.

V - ELECTROSTRICTION

Avec l'électrostriction (21) (25) (42 à 49), nous abordons les phénomènes à cinétique lente par rapport à la durée de l'impulsion lumineuse laser. Le temps d'établissement de ce phénomène, lié à la vitesse du son dans le liquide (25), ne lui permet pas d'atteindre un état stationnaire en 30 ns. A partir de l'étude cinétique de SHEN (44), nous avons évalué qu'il possède seulement 10^{-3}, 10^{-4} de sa valeur optimale en 30 ns.

En effet, reprenant l'équation $|\overline{8}|$ de (44)

$$(\delta\chi/\delta\rho)\Delta\rho \simeq (n\, v^2\, \delta^2/4\pi\, r_o^2)\, n_{2\rho} < E^2 >$$

nous obtenons :

$$\left[\frac{\Delta\chi}{\Delta\chi}\begin{matrix} t = \infty \\ t = \delta \end{matrix}\right] = \frac{v^2\, \delta^2}{4\pi r_o^2}$$

$v_{CCl_4} \simeq 982{,}5$ m/s
$\delta \simeq 30\ 10^{-9}$ s
$r_o \simeq 3$ mm

ce qui, appliqué au cas du tétrachlorure de carbone dans nos conditions expérimentales, donne :

$$\left[\frac{\Delta\chi}{\Delta\chi}\begin{matrix} t = \infty \\ t = \delta \end{matrix}\right]_{CCl_4} = 0{,}7\ 10^{-4}$$

Cependant, phénomène sans aucun doute anisotrope (25) (50), il perturbe les mesures de BI et surtout d'EKS.

En effet, si nous reprenons les travaux de KIELICH (51) à partir de l'équation A_5, page 326, adaptée à l'action d'un champ électrique, nous en tirons :

$$\Delta n_{\sigma\tau}^{\text{électrostriction}} = -\frac{\pi}{n V_{\lambda ana}^2} \left\langle \frac{\partial M_\sigma^{\lambda ana}}{\partial E_\tau^{\lambda ana}} \frac{\partial^2 V}{\partial E_\nu^{\lambda ind} \partial E_\rho^{\lambda ind}} \right\rangle \left\langle E_\nu^{\lambda ind} E_\rho^{\lambda ind} \right\rangle \qquad |37|$$

et si, au lieu de faire l'approximation habituelle

$$\left\langle \frac{\partial M_\sigma^{\lambda ana}}{\partial E_\tau^{\lambda ana}} \frac{\partial^2 V}{\partial E_\nu^{\lambda ana} \partial E_\rho^{\lambda ind}} \right\rangle \simeq \left\langle \frac{\partial M_\sigma^{\lambda ana}}{\partial E_\tau^{\lambda ana}} \right\rangle \left\langle \frac{\partial^2 V}{\partial E_\nu^{\lambda ind} \partial E_\rho^{\lambda ind}} \right\rangle$$

qui donne deux termes isotropes $\delta_{\sigma\tau} < \frac{\partial P}{\partial E} >$ et $< \frac{\partial^2 V}{\partial E^2} > \delta_{\nu\rho} E_\nu E_\rho$, nous effectuons vraiment la moyenne sur le produit et non le produit des moyennes, nous obtenons une expression de la forme :

$$\Delta n_{\sigma\tau}^{\text{électrostriction}} = \Delta n_{\sigma\tau}^{is} + \Delta n_{\sigma\tau}^{anis} \qquad |38|$$

avec

$$\Delta n_{\sigma\tau}^{is} = Q_{is}\, \delta_{\sigma\tau} \left\langle E_\nu^{\lambda ind} E_\nu^{\lambda ind} \right\rangle \qquad |39|$$

$$\Delta n_{\sigma\tau}^{anis} = Q_{anis} \left(3 \left\langle E_\sigma^{\lambda ind} E_\tau^{\lambda ind} \right\rangle - \delta_{\sigma\tau} \left\langle E_\nu^{\lambda ind} E_\nu^{\lambda ind} \right\rangle \right) \qquad |39'|$$

$$Q_{is} = -\frac{\pi}{3nV^2} \left\langle \frac{\partial M_\alpha^{\lambda ana}}{\partial E_\alpha^{\lambda ana}} \right\rangle \left\langle \frac{\partial^2 V}{\partial E_{\lambda ind}^2} \right\rangle \qquad |40|$$

$$Q_{anis} = \frac{\pi}{45nV^2} \left\langle 3 \frac{\partial M_\alpha^{\lambda ana}}{\partial E_\beta^{\lambda ana}} \frac{\partial^2 V}{\partial E_\alpha^{\lambda ind} \partial E_\beta^{\lambda ind}} - \frac{\partial M_\alpha^{\lambda ana}}{\partial E_\alpha^{\lambda ana}} \frac{\partial^2 V}{\partial E_\beta^{\lambda ind} \partial E_\beta^{\lambda ind}} \right\rangle \qquad |40'|$$

D'où :

$$\Delta n_{\sigma\tau}^{\text{électrostriction}} = Q_{is}\, \delta_{\sigma\tau} \left\langle E_\nu^{\lambda ind} E_\nu^{\lambda ind} \right\rangle + Q_{anis} \left(3 \left\langle E_\sigma^{\lambda ind} E_\tau^{\lambda ind} \right\rangle - \delta_{\sigma\tau} \left\langle E_\nu^{\lambda ind} E_\nu^{\lambda ind} \right\rangle \right) \qquad |41|$$

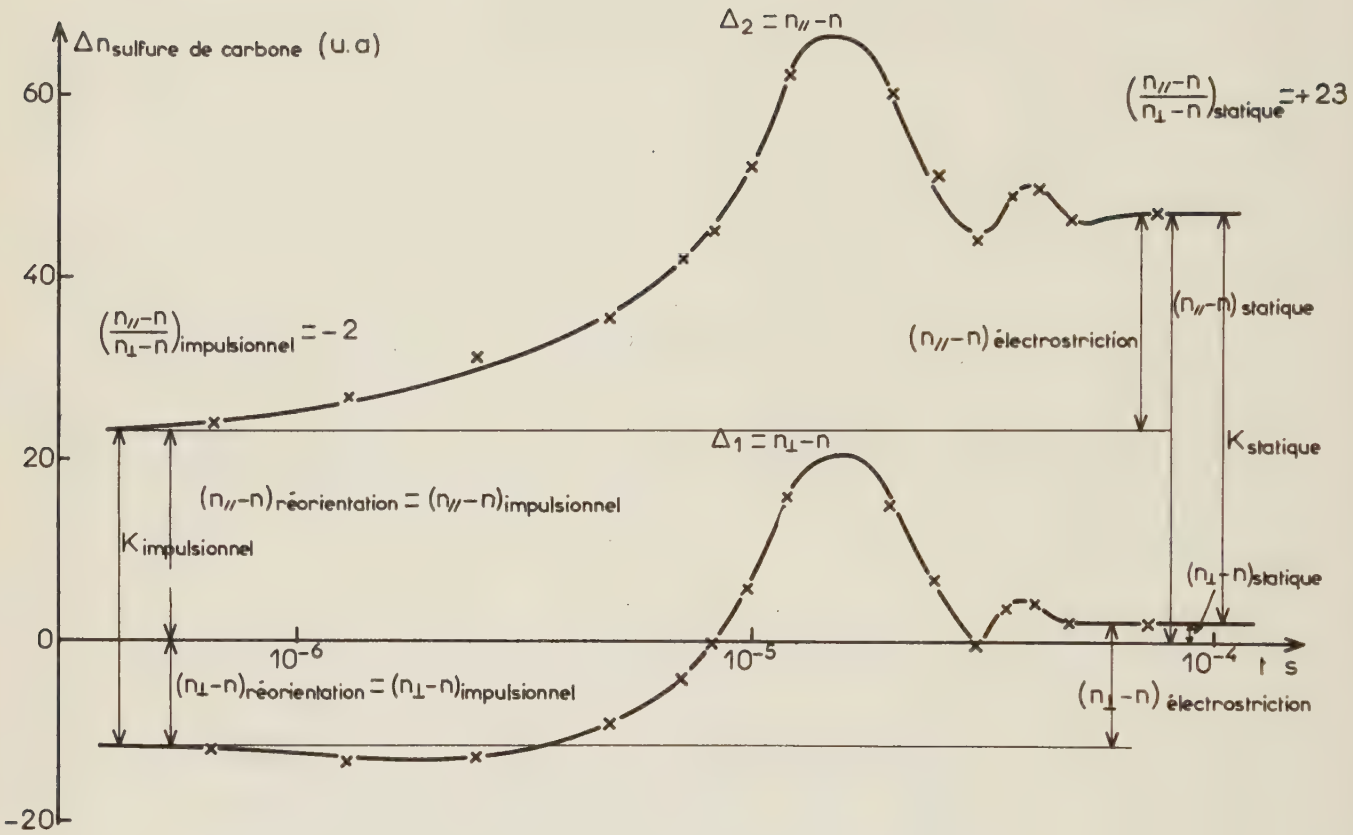


Figure 1 : Etude cinétique expérimentale de l'établissement de l'électrostriction déduite de (25).

Si on considère le champ électrique polarisé suivant l'axe des x

$E_x^{\lambda_{ind}} \neq 0 \qquad E_y^{\lambda_{ind}} = E_z^{\lambda_{ind}} = 0$

$$\Delta n_{xx}^{\text{électrostriction}} = (Q_{is} + 2\,Q_{anis}) < E_x^{\lambda_{ind}\,2} > \qquad |42|$$

$$\Delta n_{yy}^{\text{électrostriction}} = (Q_{is} - Q_{anis}) < E_x^{\lambda_{ind}\,2} > \qquad |43|$$

$$(n_{\parallel} - n)^{\text{électrostriction}} = \Delta n_{xx}^{\text{élect.}} - \Delta n_{yy}^{\text{élect.}} = 3\,Q_{anis} < E_x^{\lambda_{ind}2} > \qquad |44|$$

Soit encore $$\frac{\Delta n^{\text{électrostriction}}}{\lambda_{ana} < E^2 >} = 3\,Q_{anis} / \lambda_{ana} \qquad |45|$$

Ainsi apparait l'anisotropie de l'électrostriction, anisotropie qui ne satisfait pas la relation d'HAVELOCK (40) puisque :

$$\frac{n_{\parallel} - n}{n_{\perp} - n} = \frac{Q_{is} + 2\,Q_{anis}}{Q_{is} - Q_{anis}} \neq -2$$

Ce fait a d'ailleurs été mis en évidence expérimentalement en EKS par PAUTHENIER (25) bien que les conclusions qu'il tire de ses expériences (électrostriction isotrope) soient en opposition avec les résultats qu'il obtient. En effet, si nous reprenons ses résultats expérimentaux de l'étude cinétique de l'établissement de l'effet Kerr (variations de $n_{\parallel} - n = \Delta_2$ et $n_{\perp} - n = \Delta_1$ pour le CS_2) et si nous traçons les courbes en fonction du temps (figure |1|), il apparait que $\Delta n_{\parallel \text{électrostriction}}$ est différent de $\Delta n_{\perp \text{électrostriction}}$: l'électrostriction est un phénomène anisotrope. De même, nous voyons que la valeur de la constante d'effet Kerr statique est différente de celle d'effet Kerr impulsionnel et par suite de celle de biréfringence induite.

Des études théoriques sur la cinétique de l'électrostriction (44) (45) ont montré que ce phénomène pouvait aussi apparaître dans les expériences utilisant des lasers déclenchés (durée des impulsions environ 30 ns). Toutes les théories de l'autofocalisation basées sur l'électrostriction (52) (53) utilisent d'ailleurs ce fait. Cependant, comme nous l'avons indiqué plus haut, la brièveté de l'impulsion lumineuse minimise les conséquences de cet effet.

Autre point à mentionner, l'électrostriction dépend fortement du gradient du champ électrique (42) (45).

VI - EFFET ELECTROCALORIFIQUE

Autre phénomène à cinétique lente, l'effet électrocalorifique est dû à l'existence d'un terme $\partial E/\partial T$ dans le cas des diélectriques réels (54). Il apparait ainsi une variation d'indice isotrope, (26) que l'on peut écrire :

$$\frac{\Delta n_T}{\lambda \langle E^2 \rangle} = - H \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial n_{\lambda_{ana}}}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial n_{\lambda_{ind}}}{\partial T}\right)_p \qquad \text{avec} \qquad H = \frac{n_{\lambda_{ind}}}{4\pi} \left[\frac{n^2_{\lambda_{ind}} + 2}{3}\right]^x \qquad \boxed{46}$$

Cet effet isotrope ne fournit aucune contribution à la biréfringence. Il n'apparait, tout comme les fluctuations de densité, que dans le cas de mesures interférométriques. Pour les mêmes raisons que l'électrostriction, il n'a pas le temps de s'établir totalement en BI alors qu'en EKS, un état stationnaire peut être atteint.

VII- AUTRES EFFETS

De nombreux autres phénomènes peuvent apparaître en BI et perturber les mesures, qu'ils soient à temps d'établissement bref devant l'impulsion lumineuse ou non ; autofocalisation, effet Raman stimulé, effet Brillouin stimulé, absorption stimulée.

Cependant, dans chaque expérience, en prenant des précautions convenables, nous pensons qu'on peut les minimiser et rendre leur influence très souvent négligeable.

VIII - RECAPITULATION DES RESULTATS

1. Biréfringence induite

$$B_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}} = L\,(b^{OR}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}} + b^{RED}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}} + b^{NL}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}}) \qquad |47|$$

$$L = \frac{3}{2n_{\lambda_{ana}\ ana}} \left[\frac{n^2_{\lambda_{ana}} + 2}{3}\right]^2 \left[\frac{n^2_{\lambda_{ind}} + 2}{3}\right]^x$$

Orientation	$b^{OR}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}} = \frac{4\,\pi\rho}{45kT}\,\gamma_{\lambda_{ind}}\,\gamma_{\lambda\ ana}\,(1 + J_A)$
Redistribution	$b^{RED}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}} = \frac{4\pi\rho}{5kT}\,\alpha^2_{\lambda_{ind}}\,\alpha^2_{\lambda_{ana}}\,(1 + \frac{28}{5}\,\kappa_{\lambda_{ind}}\,\kappa_{\lambda_{ana}} + \ldots)J_R$
Hyperpolarisabilité	$b^{NL}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}} = \frac{4\pi\rho}{9}\,.\,C_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}}$

2. Diffusion Rayleigh Dépolarisée

$$i_{\lambda_{Ray}} = R(i^{OR}_{\lambda_{Ray}} + i^{RAD}_{\lambda_{Ray}}) \qquad R = \frac{12\pi^3}{\lambda^4}\left[\frac{n^2_{\lambda_{Ray}} + 2}{3}\right]^2 \mathcal{E} \qquad |48|$$

Fluctuations d'orientation	$i^{OR}_{\lambda_{Ray}} = \frac{4\pi\rho}{45}\,\gamma^2_{\lambda_{Ray}}\,(1 + J_A)$
Fluctuations radiales	$i^{RAD}_{\lambda_{Ray}} = \frac{4\pi\rho}{5}\,\alpha^4_{\lambda_{Ray}}\,(1 + \frac{28}{5}\,\kappa^2_{\lambda_{Ray}} + \ldots)\,J_R$

Si $b^{NL} << b^{OR} + b^{RED}$

$$\boxed{i \propto B < E^2 > \frac{n}{n^2 + 2}}$$

EXPERIENCES DE BI

I - OPTIQUE NON LINEAIRE ET BI

Pour mesurer la biréfringence induite par une onde laser intense dans un liquide et atteindre ainsi certaines grandeurs moléculaires, plusieurs méthodes expérimentales, utilisant toutes un faisceau laser intense induisant le phénomène, sont possibles :

- étude de la variation de l'état de polarisation d'une onde, dite d'analyse, de faible intensité. Ce dispositif a permis à MAYER et GIRES (2) de mettre en évidence "l'effet Kerr optique" en utilisant un laser Cr^{+++}/rubis comme inducteur et un arc au xénon comme faisceau d'analyse. Cette méthode a été reprise par PAILLETTE (5) avec comme sources un laser Cr^{+++}/rubis et un laser à argon ionisé et par SHIMIZU (6) (laser Cr^{+++}/rubis et flash au xénon).

- mesure des variations absolues d'indice par un dispositif interférentiel soit à deux ondes : PAILLETTE (5) avec un interféromètre de Jamin, un laser Cr^{+++}/rubis et un laser à argon ionisé, ou VEDUTA (7) avec un interféromètre de Michelson, un laser Cr^{+++}/rubis et un laser à Hélium-Néon ; soit à une onde : VEDUTA et KIRSANOV (8) en utilisant un laser Cr^{+++}/rubis seul.

- étude de la variation de l'état de polarisation de l'onde inductrice, par exemple avec une vibration elliptique. MAKER et coll.(55), WANG (56) et MAC WANE et coll.(57) ont utilisé cette méthode.

- détermination du seuil d'autofocalisation défini arbitrairement par l'apparition de l'effet Raman stimulé. Ce phénomène, prévu par CHIAO et coll.(58), interprèté théoriquement en particulier par KELLEY (59) et HELLWARTH (23), a été mesuré entre autres par WANG (56) (60) et par CLOSE et coll.(61).

- mesure du diamètre des filaments d'autofocalisation. Cette expérience a été tentée par BREWER et coll.(62) (63).

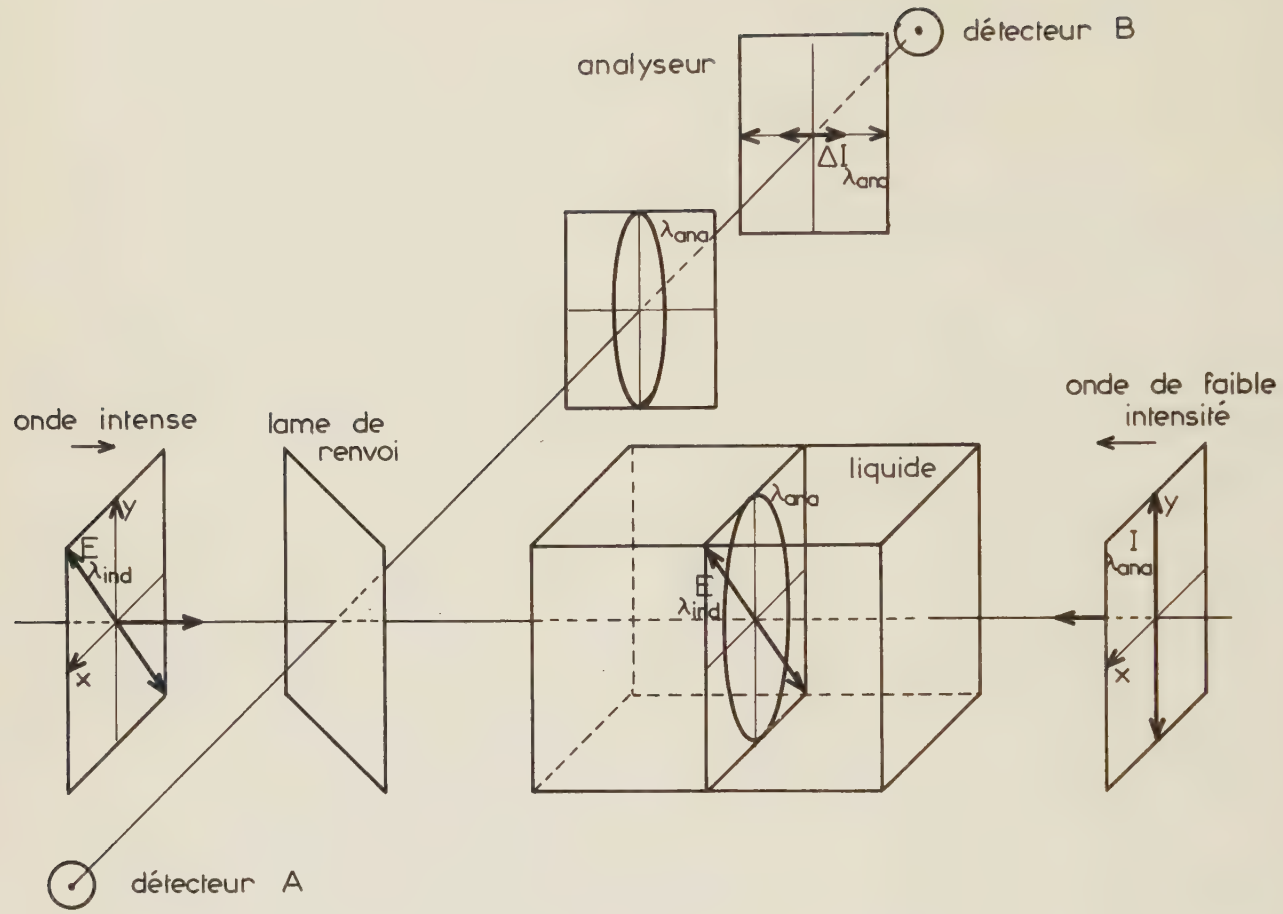


Figure 2 : Principe des expériences de BI.

Devant la diversité des résultats obtenus et afin de confirmer ou d'infirmer l'accord existant entre les mesures d'"effet Kerr statique" et celles d'effet Kerr optique effectuées par PAILLETTE (5), nous avons décidé d'entreprendre des mesures de biréfringence induite en utilisant un montage permettant l'étude de la variation de l'état de polarisation d'une onde de faible intensité sous l'action d'une onde intense. Ce dispositif, très similaire dans son principe à ceux permettant les mesures d'EKS, est en effet un de ceux qui autorisent, avec une précision convenable, une bonne reproductibilité des mesures. De plus, comme il est possible de s'en rendre compte dans la partie théorique, les résultats obtenus sont directement comparables aux mesures de DRD. En vue de cette comparaison, nous avons décidé de compléter les mesures de DRD déjà effectuées dans notre laboratoire (31) (64) (33).

II - PRINCIPE DE NOS EXPERIENCES DE BI

Dans ces expériences utilisant un montage à deux ondes, dont le principe est donné figure |2|, le liquide irradié par l'onde intense λ_{ind}, polarisé rectilignement, se comporte comme un cristal uniaxe d'axe optique parallèle au vecteur champ électrique, d'amplitude E_n dans le liquide. L'onde d'analyse, λ_{ana}, de faible intensité I, polarisée rectilignement, (par exemple verticalement), devient elliptique. Un analyseur dont le plan de polarisation est perpendiculaire à celui du polariseur initial (donc horizontal) permet de mesurer cette ellipticité. En l'absence d'onde intense, aucun signal n'apparait sur le détecteur B puisque analyseur et polariseur sont croisés. Pendant le passage de l'onde intense, la composante ΔI de l'onde d'analyse est détectée. Quand les vecteurs champ électrique des deux ondes sont à 45° l'un de l'autre, nous avons :

$$\frac{\Delta I}{I} = \sin^2 \pi B l < E_n^2 > = \sin^2 \psi \qquad |49|$$

ψ étant généralement petit ($\psi < 5° = 8{,}7\ 10^{-2}$ rd), nous pouvons écrire :

$$\psi = \pi B l < E_n^2 > = \left(\frac{\Delta I}{I}\right)^{1/2} \qquad |50|$$

d'où

$$B \propto \frac{(\Delta I/I)^{1/2}}{l < E_n^2 >} \qquad |51|$$

Etant donné que nous mesurons l'intensité de l'onde inductrice dans l'air (détecteur A), nous obtenons une quantité proportionnelle à (5) :

$$< E^2 > = n_{\lambda_{ind}} < E_n^2 > \qquad |52|$$

d'où

$$B \propto \frac{n_{\lambda_{ind}} (\Delta I/I)^{1/2}}{l < E^2 >} \qquad |53|$$

à condition qu'il n'y ait pas absorption de l'onde inductrice. S'il y a absorption de l'onde inductrice, nous pouvons écrire (5) :

$$B = B_{exp} \psi \qquad |54|$$

avec

$$\psi = \frac{\beta l}{1 - e^{-\beta l}}$$

D'autres phénomènes, comme par exemple les diffractions de l'onde inductrice et de l'onde d'analyse, peuvent nécessiter des corrections, (5), souvent faibles et difficilement calculables dans la pratique. Cependant, la dépendance en l de ces corrections conduit à penser que si la variation $(\Delta I/I)^{1/2} = f(l)$ est une droite aux erreurs expérimentales près, leur calcul devient superflu.

La détermination $< E^2 >$ en valeur absolue étant difficile et souvent inexacte, nous avons décidé, afin d'éviter une trop grande imprécision, de faire des mesures relatives. Nous avons choisi comme étalon un corps dont l'anisotropie se situe à peu près au milieu de l'échelle des anisotropies optiques moléculaires considérées : le benzène. Nous donnerons donc les rapports des constantes de BI, pour une même puissance inductrice incidente :

$$\frac{B_{corps}}{B_{benzène}} = \frac{B_x}{B_b} = \frac{(n_{\lambda_{ind}})_x (\Delta I/I)_x^{1/2} \psi_x l_b}{(n_{\lambda_{ind}})_b (\Delta I/I)_b^{1/2} \psi_b l_x} \qquad |55|$$

De même, pour les expériences de DRD, les valeurs données seront relatives à celles du benzène. L'équation |24| devient alors :

$$\frac{i_{\lambda_{Ray\ x}}}{i_{\lambda_{Ray\ b}}} = \frac{B_{\lambda_{ind}\ \lambda_{ana\ x}} \xi_x}{B_{\lambda_{ind}\ \lambda_{ana\ b}} \xi_b} \qquad |56|$$

la comparaison des intensités dépolarisées se faisant à même éclairement incident.

Rappelons que $i_{\lambda}^{Ray\ b}$ conduit (33) à une anisotropie optique moléculaire apparente du benzène $\gamma^2_{Ray} = 30,5\ \text{Å}^6$, pour $\lambda = 0,5461\ \mu$ et $t = 20°\ C$.

Alors que pour effectuer les mesures de DRD, nous avons utilisé des appareillages déjà mis au point au Centre de Recherches Paul Pascal (31)(33)(70), pour les expériences de BI, nous avons réalisé deux montages que nous allons décrire succintement, une description plus détaillée étant donnée conjointement aux résultats.

III - MONTAGES DE MESURE DE BI

Nous avons réalisé deux montages de mesure de BI :

- l'un donné figure 3 et photo 1. Très proche de celui de PAILLETTE (5), il est caractérisé par l'utilisation d'un faisceau d'analyse continu fourni par un laser à gaz. Les deux faisceaux, inducteur et analyse, polarisés à 45° l'un de l'autre, se propagent en sens inverse. La cellule rapide permet de mesurer l'intensité du champ électrique inducteur, le photomultiplicateur n° 1 la perturbation induite sur le faisceau d'analyse et le photomultiplicateur n° 2 l'intensité de l'onde inductrice après traversée du liquide.

- l'autre donné figure 4 et photo 2. Le faisceau d'analyse est, dans ce cas-là, un faisceau pulsé obtenu grâce à la conversion d'une faible partie de l'onde inductrice (λ_{ind}) en onde harmonique ($\lambda_{ana} = \lambda_{ind}/2$) lors de la traversée du cristal de $NH_4H_2PO_4$ (ADP). Les deux faisceaux se propagent alors dans le même sens. Comme dans le montage précédent, la cellule rapide permet de mesurer l'intensité du champ électrique inducteur, le photomultiplicateur n° 1 la perturbation induite sur le faisceau d'analyse et le photomultiplicateur n° 2 l'intensité de l'onde inductrice après traversée du liquide.

Pour réaliser ces montages, de nombreux éléments sont indispensables. Nous nous proposons de les décrire dans un chapitre consacré aux généralités expérimentales.

Puis, nous traiterons des résultats expérimentaux en les scindant en quatre parties :

- mesures de biréfringence induite
- comparaison BI - DRD
- importance des phénomènes de redistribution et de fluctuations radiales
- détermination de l'hyperpolarisabilité dans le cas des corps de faible anisotropie.

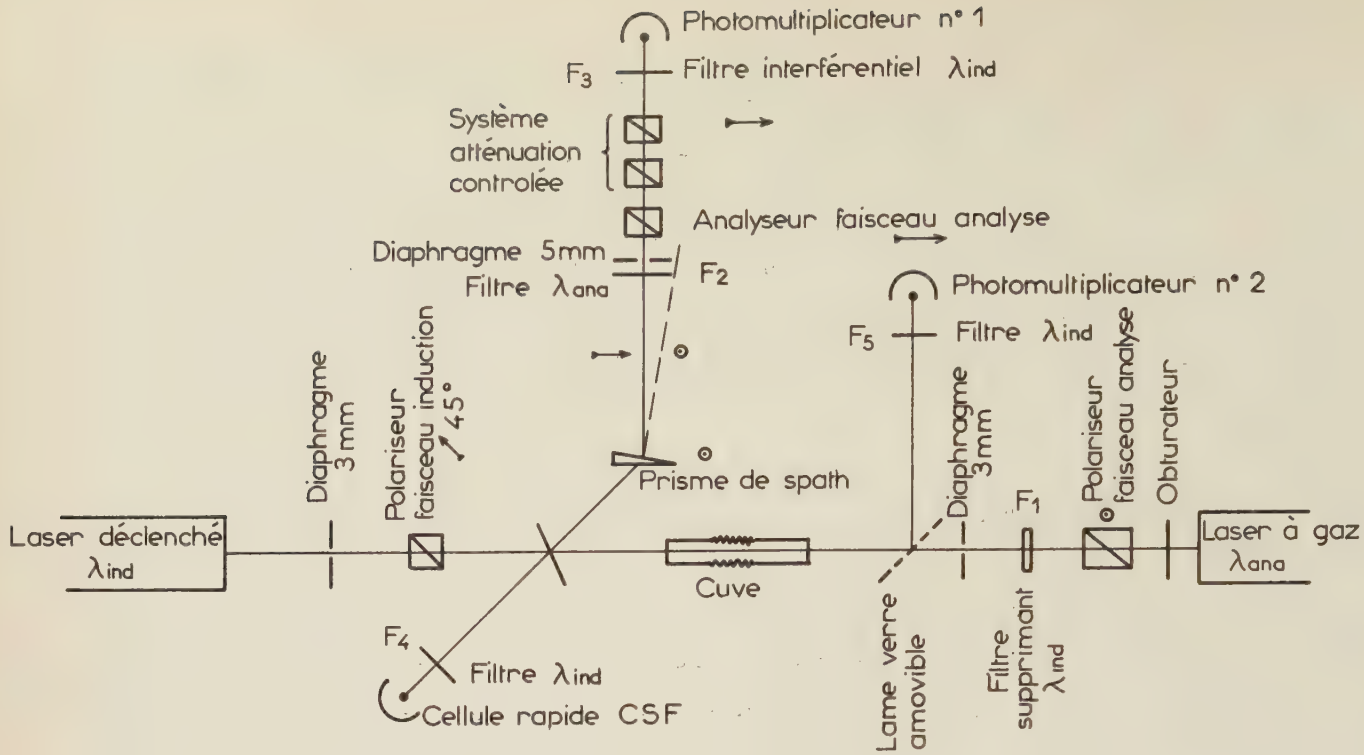


Figure 3 : Montage de mesure de BI à faisceau d'analyse continu.

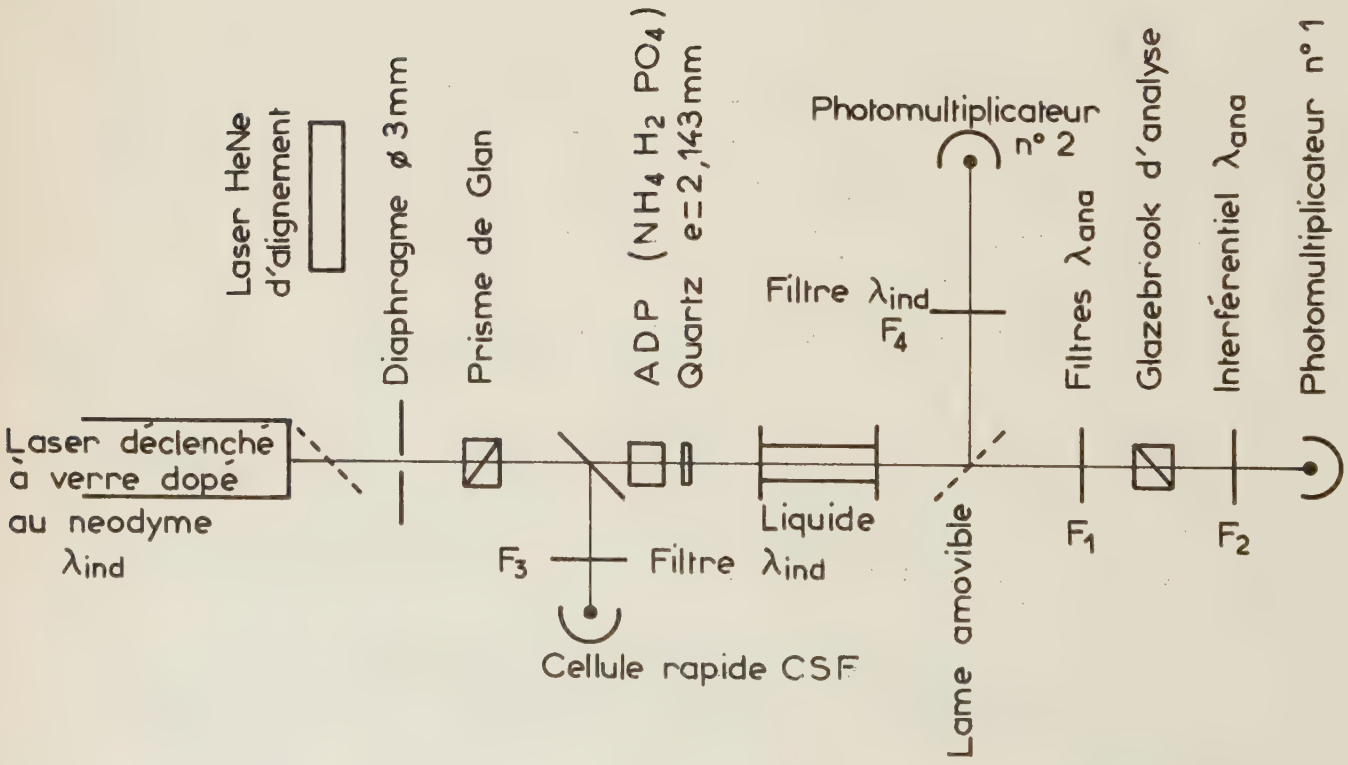


Figure 4 : Montage de mesure de BI à faisceau d'analyse impulsionnel.

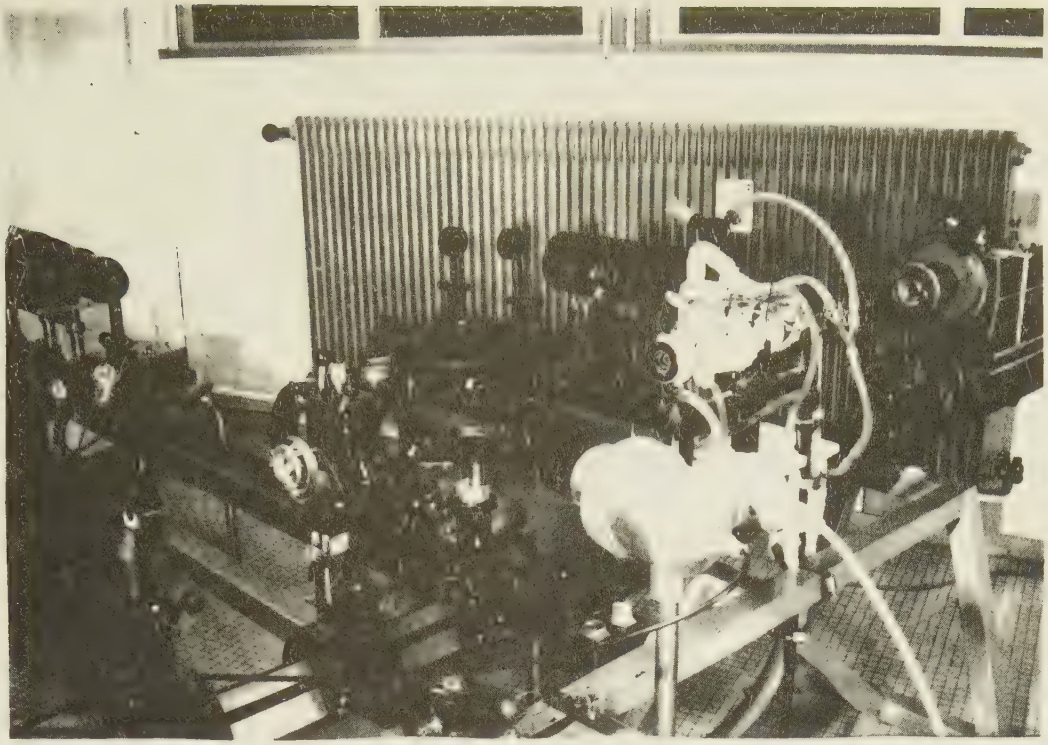


Photo 1 : Montage λ_{ind} = 1,06 µ - λ_{ana} = 0,6328 µ.

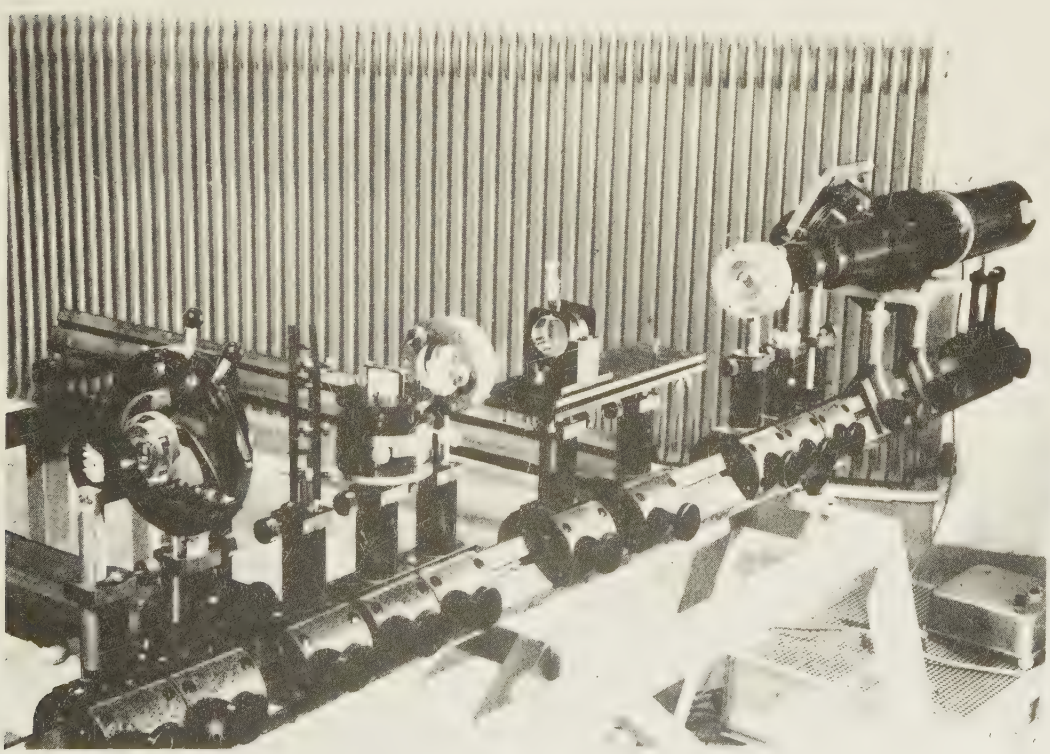


Photo 2 : Montage λ_{ind} = 1,06 µ - λ_{ana} = 0,53 µ.

GENERALITES EXPERIMENTALES

GENERALITES EXPERIMENTALES

Afin que l'on puisse éventuellement refaire nos expériences, nous donnerons tout d'abord dans ce chapitre les caractéristiques techniques des appareillages que nous avons utilisés en les distinguant suivant qu'ils nous ont permis de faire des mesures de BI ou de DRD. Puis, nous décrirons les mesures annexes, dont les résultats sont indispensables pour les calculs.

I - TECHNOLOGIE DE LA BI

Quatre éléments technologiques se révèlent importants dans la réalisation des expériences de BI :

- les sources lumineuses, qui, dans nos montages, sont toujours des lasers,
- les composants optiques,
- les détecteurs,
- et la purification des liquides à étudier.

Nous les décrirons dans l'ordre.

1 - Les lasers

Ici, encore, on peut distinguer deux types :

- les lasers déclenchés produisant une onde très intense (quelques dizaines de mégawatts en quelques dizaines de nanosecondes). Ils permettent d'induire le phénomène.
- les lasers à gaz ayant généralement une intensité assez faible (de quelques milliwatts à quelques centaines de milliwatts; quelques fois quelques watts) comparée à celle des lasers déclenchés. Ils fournissent un rayonnement continu qui facilite grandement l'analyse de la perturbation.

1.1. Lasers déclenchés

En fait, nous ne disposions que d'un seul laser déclenché, mais le milieu actif pouvant être indifféremment un barreau de verre dopé au néodyme (λ_{ind} = 1,06 µ) ou un monocristal de rubis dopé au chrome (λ_{ind} = 0,6943 µ). Nous avions ainsi plusieurs sources à notre disposition.

Mis à part les composants optiques et électroniques, tous les éléments mécaniques, électriques et électroniques de ce laser ont été réalisés par les services techniques du Centre de Recherches Paul Pascal, dirigés par Monsieur J.J. PIAUD. Le laser se compose, outre les alimentations et mesureurs annexes :

- d'une cavité résonante (photo |3|), montée sur banc d'optique, contenant le milieu actif et fermée d'un côté par un miroir et de l'autre par un prisme à réflexion totale dont la rotation est assurée par une turbine (photo |4|),
- d'un dispositif de charge des flashes,
- d'un dispositif à retard afin de provoquer l'émission laser au moment du maximum de pompage optique,
- d'un dispositif d'amorçage des flashes,
- d'une commande monocoup,
- d'un deuxième dispositif de charge et d'amorçage relié et synchronisé avec le premier afin de permettre l'utilisation d'un barreau amplificateur.

Le plan synoptique des circuits électroniques est donné annexe 1.

1.1.1. Milieux actifs

a) Verres dopés au néodyme

Référence Schott LG55 et LGN55.

Les faces avant et arrière des barreaux ont été taillées par la Société Soro perpendiculairement à l'axe du cylindre ; planéité et parallélisme ont été vérifiés à l'interféromètre.

Les dimensions des barreaux sont :

- diamètre 16 mm
- longueur 200 mm

b) monocristal de rubis dopé au chrome

Fourni par la Société Le Rubis Synthétique des Alpes, le monocristal a les dimensions suivantes :

- diamètre 10 mm
- longueur 150 mm.

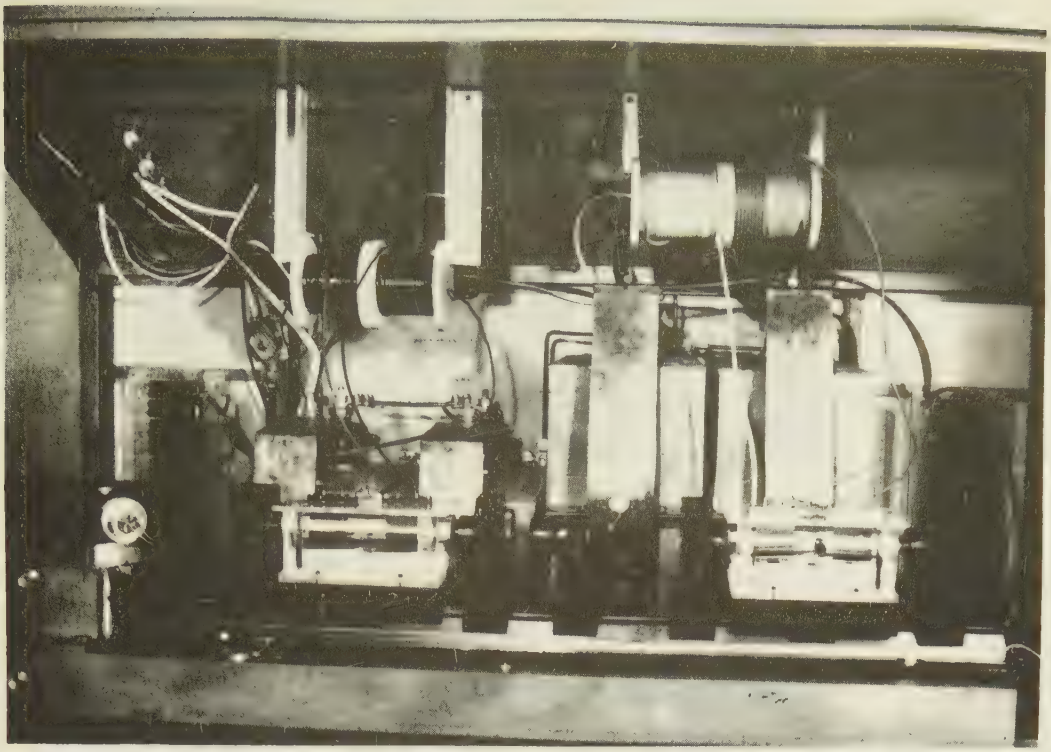


Photo 3 : Cavité laser suivie d'un étage amplificateur.
A l'extrême gauche, le prisme tournant.

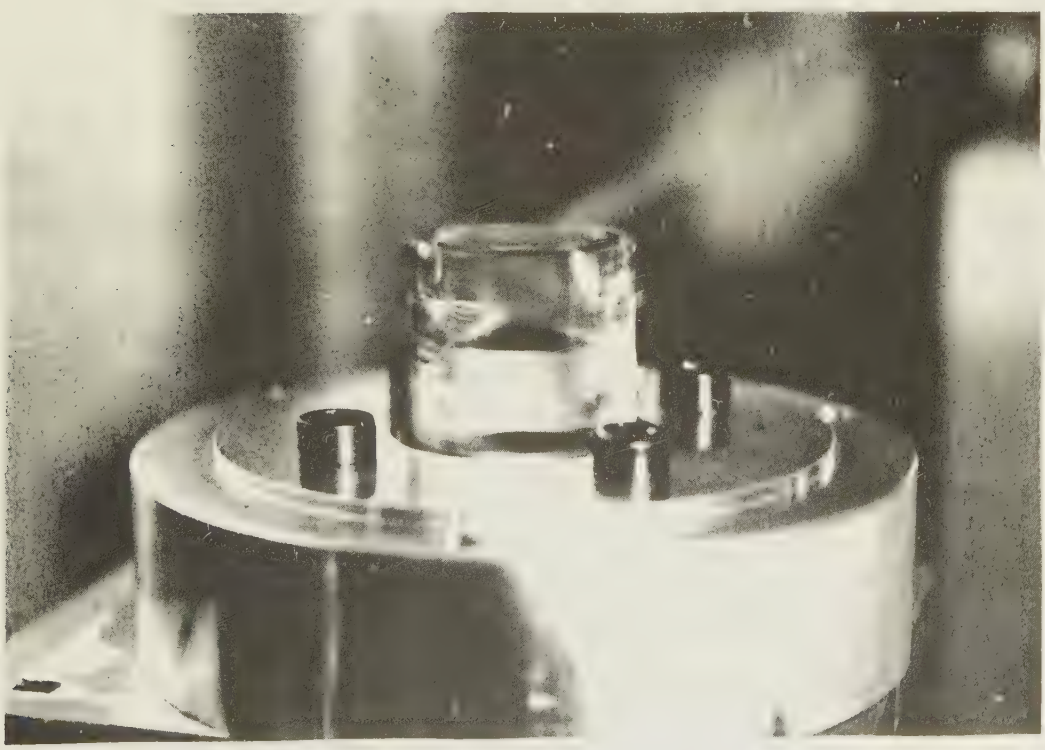


Photo 4 : Prisme tournant.

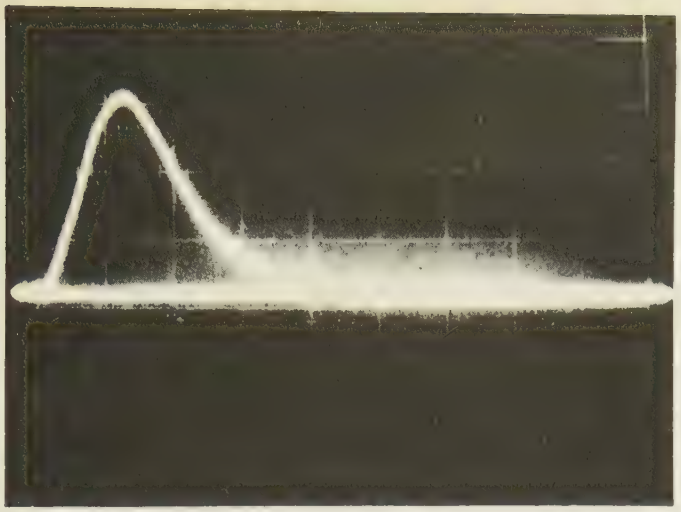


Photo 5 : Emission des flashes.
Balayage 100 µs/cm.

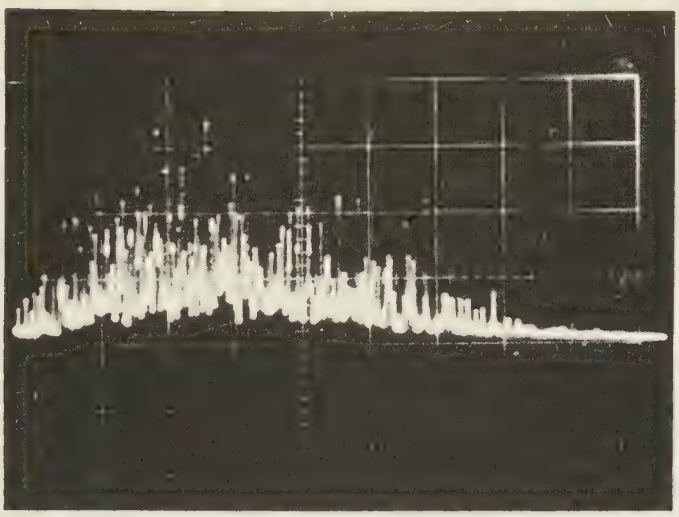


Photo 6 : Emission du laser. Fonctionnement "en relaxé" - Balayage 50 ns/cm.

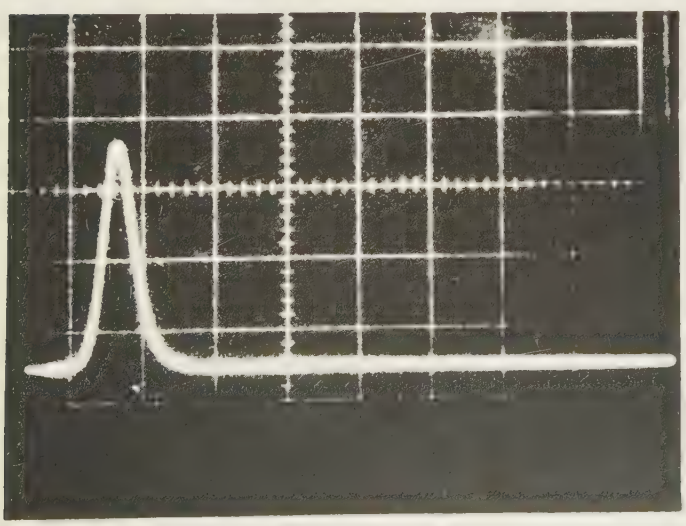


Photo 7 : Emission du laser. Fonctionnement "en déclenché" - Balayage 50 ns/cm.

1.1.2 Miroir avant

C'est un empilement de verres à fort et faible indices réalisé par la CGE suivant un de ses brevets :

- diamètre 24 mm
- pouvoir réflecteur à 1,06 μ : 0,60

1.1.3. Prisme à réflexion totale

Taillé par la Société Fichou dans un bloc de borosilicate, c'est un prisme rectangle isocèle : faces de l'angle droit et arêtes 20 mm. Tolérance de l'angle droit 5 secondes d'angle, arête aussi vive que possible. Planéité des faces de l'angle droit et de l'hypothénuse à $\lambda/4$.

1.1.4. Turbine

La turbine utilisée est d'un modèle courant, SM6B, et peut tourner à 50000 tr/mn. Sa vitesse d'utilisation est d'environ 25 000 tr/mn, mesurée par un dispositif à impulsions (annexes 2, 3 et 4).

Une autre turbine stabilisée en vitesse et entièrement réalisée au Centre de Recherches Paul Pascal a été essayée avec succès. Un brevet sera probablement déposé.

1.1.5. Flashes

Les flashes au Xénon, fabriqués par la CSF, en Suprasil, suivant les plans indiqués annexe 6, sont chargés, grâce au circuit décrit annexe 2, par deux condensateurs à diélectrique papier de (67 ± 7) μF pour utilisation en décharge rapide. L'émission, détectée par la cellule rapide CSF, est illustrée photo [5].

L'amorçage des flashes est commandé par le circuit donné annexes 7 et 8, après pression sur le bouton commande monocoup (annexe 9) et réglage par le dispositif à retard (annexe 10). La cavité est ainsi fermée au moment du pompage maximum.

En utilisation normale, la tension de charge des condensateurs est comprise entre 6000 et 6500 V, ce qui conduit à une énergie électrique de pompage comprise entre 2.4 et 2.8 kJ par étage.

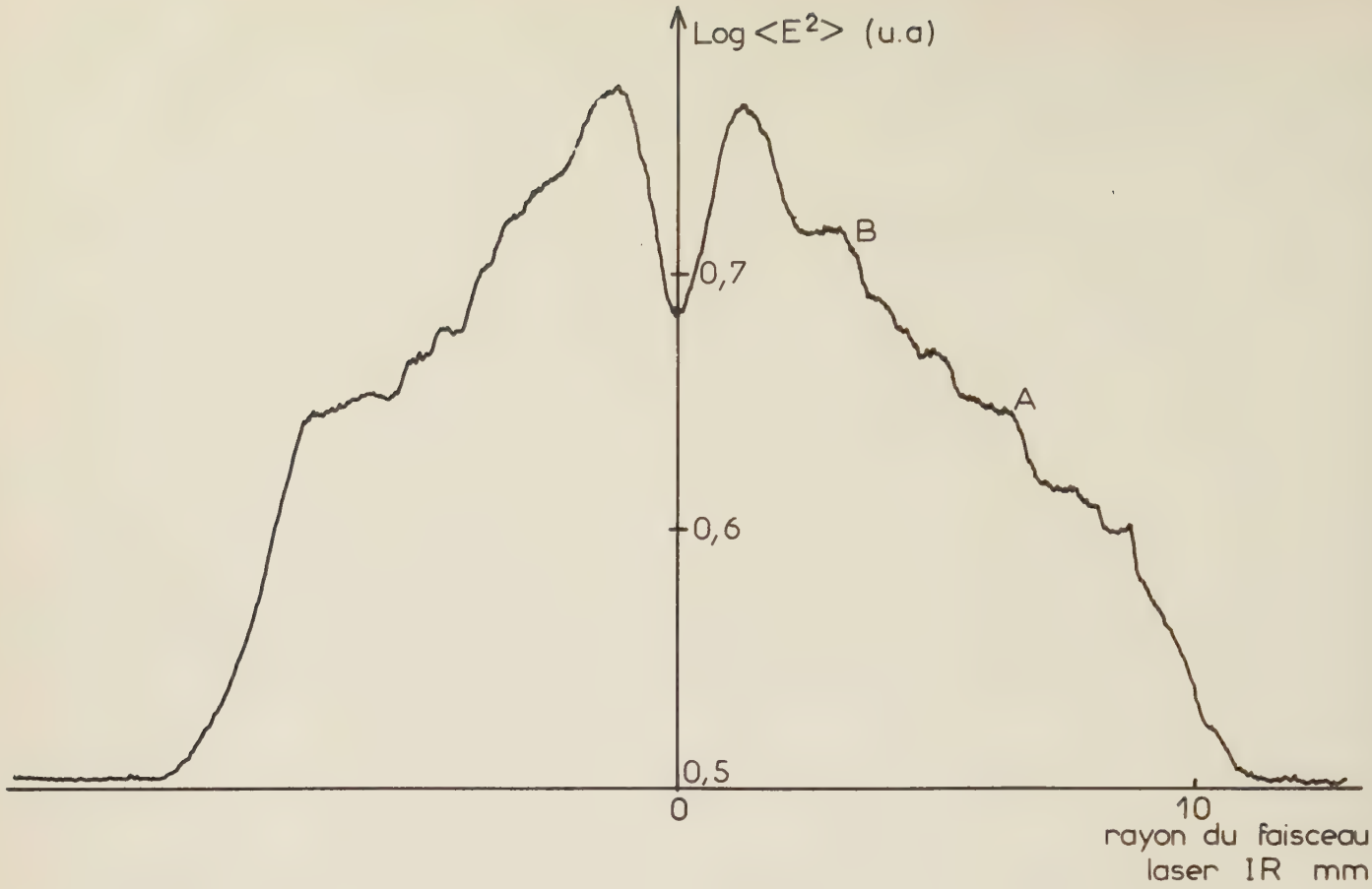


Figure 5 : Répartition énergétique transverse du faisceau laser infra-rouge.

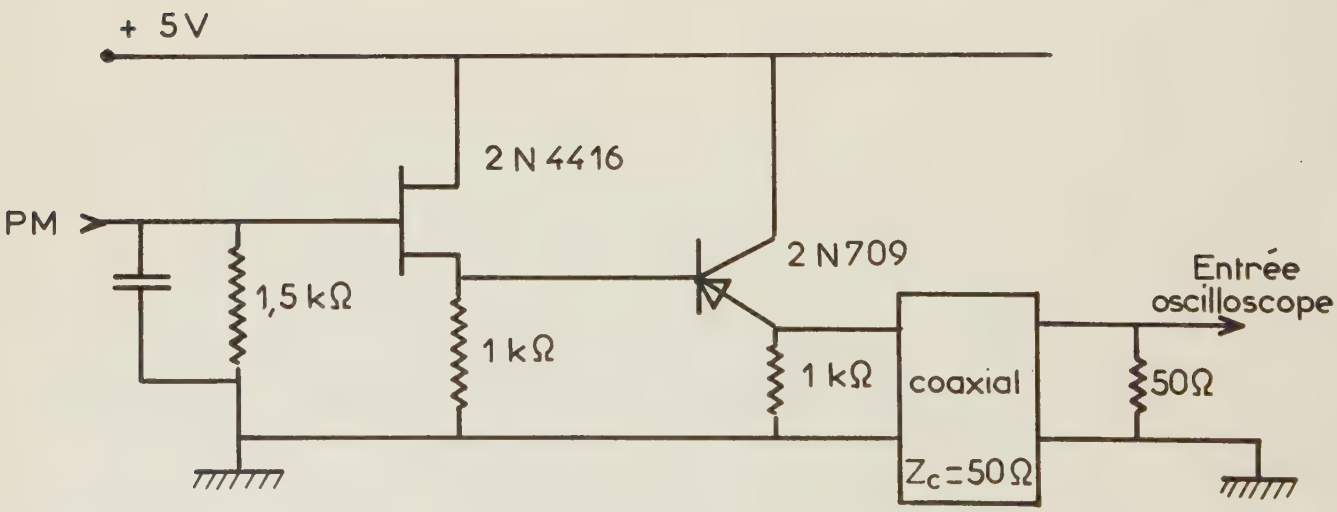


Figure 6 : Montage à effet de champ.

1.1.6. Emission du laser

Nous avons étudié les caractéristiques de l'émission, photos |6| et |7|, le laser étant pourvu d'un verre dopé au néodyme.

a) Divergence

$1{,}75\ 10^{-3}$ rd

b) Répartition énergétique

La répartition énergétique, mesurée par méthode photographique, est donnée figure |5|. On remarque au milieu de la tâche une baisse énergétique due à l'arête du prisme à réflexion totale.

Dans toutes les expériences, un diaphragme de diamètre 3 mm découpe une portion voisine de AB. Dans cette zone, le gradient énergétique est au maximum de 12 % par mm (ici 8 % par mm). Le gradient est à comparer à celui mesuré par PAILLETTE (5) dans la répartition gaussienne de son faisceau laser (33 % par mm).

c) Puissance

La puissance du faisceau a été mesurée à l'aide d'un calorimètre CSF (88) relié à un nano-voltmètre Keithley, modèle 147, et un enregistreur Philips, modèle PM 8100. Cette détermination, bien qu'assez peu précise en valeur absolue, nous a tout de même donné une indication quant à l'énergie contenue dans le faisceau.

Nous avons obtenu 20 MW/cm^2 avec une onde linéairement polarisée ou 40 MW/cm^2 pour une onde non polarisée. Il faut noter que l'énergie (répartition et intensité) est extrêmement sensible au réglage de la cavité résonante et en particulier aux positions relatives de l'arête du prisme tournant et du barreau de verre, ainsi qu'au parallélisme entre le miroir avant et la face avant du barreau de verre. Un coefficient 3 en moyenne pour une même tension de charge n'est pas rare (87). Il nous est même arrivé d'obtenir moins d'énergie avec un réglage moyen et un barreau amplificateur qu'avec un seul barreau parfaitement réglé.

L'addition d'un barreau amplificateur permet de multiplier par trois l'énergie du faisceau et ainsi d'obtenir une centaine de mégawatts en lumière non polarisée.

Dans le cadre des expériences de BI, il est bien évident qu'afin de limiter l'autofocalisation et les autres phénomènes stimulés, nous avions intérêt à utiliser une énergie beaucoup plus faible. La tension de charge était donc réglée légèrement au-dessus du seuil d'émission et, selon les besoins, des verres gris (Schott NG4) permettaient d'atténuer le faisceau. La puissance utilisée a ainsi été, en général, inférieure à 10 MW/cm^2.

1.2. Lasers à gaz

Nous disposions de deux lasers à gaz comme source d'analyse:

- un laser He-Cd Spectra-Physics $\lambda_{ana} = 0,4416\ \mu$
- un laser He-Ne Spectra-Physics $\lambda_{ana} = 0,6328\ \mu$

1.2.1. Laser He-Cd

Construit par Spectra-Physics, le laser He-Cd modèle 185 émet à $\lambda = 0,4416\ \mu$ un faisceau d'intensité supérieure à 50 mW (environ 100 mW) polarisé verticalement. Un changement de miroirs permet d'obtenir à $\lambda = 0,3250\ \mu$ une puissance supérieure à 5 mv, une extension de cavité autorisant des expériences à l'intérieur de la cavité.

Pour les expériences de BI décrites ici, seule la longueur d'onde $\lambda = 0,4416\ \mu$ a été utilisée.

1.2.2. Laser He-Ne

Le laser He-Ne Spectra-Physics modèle 132-01 émet à $\lambda = 0,6328\ \mu$ un faisceau d'intensité supérieure à 1 mv et polarisé verticalement.

2 - *Composants optiques*

Les composants optiques ont plusieurs fonctions dans les montages utilisés en BI :

- polarisation des ondes
- filtrage
- doublement en fréquences

2.1. Polarisation des ondes

Pour la polarisation des ondes, nous n'avons utilisé que des prismes cristallins en spath : prismes de Glan pour les ondes intenses et prismes de Glazebrook pour la polarisation et l'analyse des ondes de faible intensité. Tous ces prismes ont été taillés par la Société Fichou.

2.1.1. Prismes de Glan

De dimensions 12 x 12 x 16 mm , ces prismes de Glan possèdent un champ total de 7°50' pour une onde $\lambda = 1,06\ \mu$. Le champ ne varie pratiquement pas lorsqu'on utilise une onde $\lambda = 0,6943\ \mu$.

Etant donné la faible divergence de l'onde inductrice, $1{,}75\ 10^{-3}$ rd, une polarisation correcte de cette onde est aisémment obtenue.

2.1.2. Prismes de Glazebrook

Nous disposons de deux jeux de prismes de Glazebrook :

- les uns possédant un angle de coupe d'environ 20° et convenant parfaitement pour des longueurs d'onde comprises entre 0,5 µ et 0,7µ, (champ d'environ 8° pour 0,63µ).
- les autres, taillés spécialement pour le bleu (0,4 - 0,5 µ) avec un angle de coupe de 25°30' et un champ également peu différent de 8°.

Pour les deux jeux de prismes, les faces d'entrée ont pour dimensions approximatives 11 x 11 mm .

2.1.3. Orientation des polariseurs

Le repérage des directions de polarisation est un élément extrêmement important dans les montages de BI. En effet :

- polariseur et analyseur du faisceau d'analyse doivent être parfaitement croisés.
- leur plan de polarisation doit être, soit vertical, soit horizontal, afin d'éviter un changement de l'état de polarisation lors de la réflexion sur des lames semi-transparentes inclinées autour d'un axe vertical.
- l'angle entre les plans de polarisation des deux ondes doit être parfaitement connu (45°).

Afin de régler les polariseurs verticalement ou horizontalement, nous avons utilisé un prisme de Wollaston de grande dimension associé à un fil à plomb. Le réglage de Wollaston, permettant de confronter les deux images du fil, fournit deux faisceaux polarisés, l'un verticalement, l'autre horizontalement. L'extinction de l'un ou de l'autre de ces faisceaux par un polariseur permet de régler celui-ci vertical ou horizontal. Le réglage des autres orientations a été fait à partir de la verticale au moyen d'un polariseur monté sur vernier.

2.2 Filtrage

2.2.1 Filtres

Afin d'éviter des phénomènes parasites qui peuvent se produire dans les liquides (BI, absorption induite, etc. (5)), nous avons éliminé, a priori, tous les filtres liquides ($CuSO_4$...).

Les filtres utilisés ont comme fonction de laisser passer une onde et d'arrêter l'autre. Pour ce faire, nous disposons de filtres interférentiels décrits tableau [1], qui, utilisés avec d'autres filtres à largeur de "bande passante" plus grande , permettent les combinaisons données tableau [2].

Longueur d'onde centrale λ Å	largeur de bande $\Delta\lambda$ Å	Transmission à λ	Origine
4400	120	0,37	MTO Intervex A
5300	190	0,40	MTO Intervex A
5330	200	0,50	MTO Intervex A
6340	80	0,24	MTO Intervex A
6350	100	0,26	MTO Intervex A
6940	80	0,76	Thin Film Products
6940	100	0,26	MTO Intervex A
6970	160	0,36	MTO Intervex A
10580	120	0,31	MTO Intervex AD

Tableau |1| - Différents filtres interférentiels utilisés

2.2.2. Prismes

Un autre moyen de filtrer deux ondes de longueurs d'onde différentes est l'emploi de prismes. C'est ce que nous avons fait sur le faisceau d'analyse entre la cuve et le photomultiplicateur de mesure. Le prisme utilisé est un prisme de Spath dont l'arête est parallèle à l'axe optique. (figure 3).

Ce prisme rectangle, de dimensions 11 x 11 x 29 mm et d'angle au sommet 20°, permet :

- d'une part, de séparer l'onde inductrice réfléchie par la face avant de la cuve de l'onde d'analyse
- d'autre part, de séparer les composantes horizontale et verticale de l'onde d'analyse.

Ceci a pour but d'éliminer en partie le faisceau parasite qui, en l'absence d'onde intense, passe au travers des polariseurs croisés et provoque ainsi un bruit Schottky très important. C'est ce bruit qui limite la sensibilité du montage, (5).

2.3. Doublement de fréquence

Afin de varier les longueurs d'onde des faisceaux inducteurs et d'analyse, il est possible, grâce aux lasers déclenchés et à certains cristaux ($NH_4 H_2 PO_4$; $KH_2 PO_4$), de produire les ondes harmoniques des ondes émises par les lasers(65)(66)(67)(94).Nous avons donc fait tailler par la Société Quartz et Silice un monocristal de $NH_4 H_2 PO_4$ de telle sorte qu'il puisse, suivant le côté

λ interdite Å / λ permise Å	4416	5300	6328	6943	10600
4416		- MTO A 440 b T = 0,70 - Leybold T = 0,15 - Interférentiel		- Bosh et Lomb 40.1.540 - Leybold T = 0,15 - MTO DH 485 b T = 0,74 - Interférentiel	- MTO Athervex Ta T = 0,85 - MTO DH 485 b T = 0,74 - Interférentiel
5300	- Leybold 46831 T = 0,20 - MTO DA 580 C' T = 0,80 - Interférentiel		- Leybold 46831 T = 0,20 - MTO DH 485 b T = 0,80 - Interférentiel		- MTO Athervex Ta T = 0,90 - MTO DA 580 C' T = 0,80 - Interférentiel
6328		- MTO J 570 a T = 0,90 - MTO J 625 a T = 0,75 - Interférentiel			- MTO Athervex Ta T = 0,85 - MTO DA 580 C' T = 0,83 - Interférentiel
6943	- MTO J570a T=0,92 - MTO J625a T=0,90 - MTO J662a T=0,75 - Interférentiel				
10600	- Leybold 46874 T = 0,90 - Interférentiel	- Leybold 46874 T = 0,90 - Interférentiel	- Leybold 46874 T = 0,90 - Interférentiel		

Tableau [2]- Différentes combinaisons de filtres utilisées

T = Transmission

d'utilisation, être employé en doubleur de fréquence de l'onde d'un laser à rubis ou d'un laser à verre dopé au néodyme. La condition d'égalisation des indices est réalisée lorsque le vecteur d'onde inducteur et l'axe optique font un angle d'environ :

42° pour $\lambda_{ind} = 1,06\ \mu$

48° pour $\lambda_{ind} = 0,6943\ \mu$

3 - Détecteurs

Nous avons utilisé deux sortes de détecteurs :

- des photomultiplicateurs
- des cellules rapides,

tous reliés à un oscilloscope à deux canons.

Des mesures de l'intensité des lasers à gaz ont été effectuées à l'aide d'une cellule photoélectrique Radio-Technique modèle 90 CV, reliée soit à un enregistreur Philips modèle PM 8100, soit à un millivoltmètre digital couplé à une imprimante.

3.1. Photomultiplicateurs

Deux types de photomultiplicateurs, tous deux fabriqués par la Radiotechnique, ont été employés :

- XP 1002 pour la détection de la perturbation du signal d'analyse
- 150 CVP pour la mesure de la transmission de l'onde intense et les tests d'existence de phénomènes stimulés.

Les photomultiplicateurs sont alimentés par des alimentations stabilisées C.E. Philips PE 4839.

3.1.1. XP 1002

Ce photomultiplicateur possède 10 étapes d'amplification et une photocathode à sensibilité panchromatique particulièrement bien adaptée au domaine visible, 0,4 - 0,7 µ. Lors de certaines expériences à faible niveau, son impédance de charge était de 1500 Ω. Un dispositif très simple d'adaptation d'impédance (figure 6) permet alors une sortie en 50 Ω, nécessaire à une transmission correcte des signaux électriques.

3.1.2. 150 CVP

Il possède aussi 10 étapes, mais est équipé d'une photocathode sensible dans le rouge et le proche infra-rouge.

3.2. Cellule rapide

La cellule employée pour mesurer l'intensité de l'onde intense et déclencher le balayage de l'oscilloscope est une cellule photoélectrique rapide à fort courant crête type F 9096 (DA - 24 - 75), fabriquée par la CSF, puis type CPA. 1143 fabriquée par la CSF-Thomson.

3.3. Oscilloscope

L'oscilloscope dont nous disposons est un oscilloscope à deux canons Fairchild, type 777, muni :

- de deux bases de temps type 76-17 A et 74-03 A permettant des balayages de 50 ns/cm à 2s/cm.
- de deux tiroirs amplificateurs types 76-08 et 76-05.

4 - *Purification des liquides*

Les liquides étudiés doivent posséder deux qualités :

- pureté aussi grande que possible
- absence de poussières en suspension.

4.1 Pureté

Les produits utilisés proviennent de trois fabriquants : Merck, Fluka et Prolabo, qualité Spectroscopie UV.

Dans certains cas (sulfure de carbone, nitrobenzène, des soins plus particuliers ont été pris : étanchéité des flacons, conservation dans l'obscurité, etc. Afin d'éviter une éventuelle dégradation lente des composés, nous avons fait précéder les mesures d'une distillation sur charbon actif C.E.C.A.

4.2. Dépoussiérage

La méthode utilisée est celle préconisée par CLEMENT et BOTHOREL (68). Le liquide contenu dans un filtre de forme appropriée (69) effectue plusieurs passages (trois à quatre) sur une plaque de porosité G4 (diamètre moyen des pores 10 à 15 µ) surmontée de 2 cm de charbon actif (C.E.C.A., Acticarbone 2S) soigneusement tassé, la pression d'azote permettant le passage étant d'environ 0,4 bar.

Le liquide tombe alors goutte à goutte dans la cellule, les gouttes ne devant pas entrer en contact avec les bords de la cellule. Nous éliminons ainsi une très grande partie des poussières contenues dans le liquide et, de plus, grâce à l'absorption par le charbon actif, nous purifions le composé à étudier.

L'observation du liquide au moyen d'une loupe au foyer d'un arc au charbon ou grâce au faisceau d'un laser à gaz permet de vérifier ce dépoussiérage. La dimension des cellules (voir plus loin) rend le dépoussiérage difficile. Mais à condition de rincer les cuves avec du liquide dépoussiéré et d'effectuer avec soin plusieurs passages, nous avons pu arriver à des résultats satisfaisants.

4.3. Cellules

Les cellules de mesure ont en général la forme visible, sur les photos |8| et |2|. Fabriquées par les verriers du Centre de Recherche Paul Pascal, ce sont des cylindres à bases parallèles. Le parallélisme des faces est vérifié soit au moyen d'une lunette autocollimatrice soit par l'étude des "faisceaux de retour" d'un faisceau laser à gaz.

Les faces sont constituées par des lames de verre à faces parallèles d'épaisseur 1 mm, sans tension, de diamètre (50 mm) très supérieur au diamètre du cylindre cuve (25mm) afin d'éviter des tensions lors du collage. Ces lames sont collées au corps de cuve par une très faible épaisseur de colle souple (élastomère Rhodorsil CAF 4 de Rhône-Poulenc) insoluble dans les solvants organiques, l'eau et l'alcool. Après avoir testé les cuves, nous n'avons pas décelé de biréfringence parasite due aux fenêtres.

La fermeture étanche des cellules est assurée par des rodages. Les longueurs de cuves s'échelonnent entre 1 et 40 cm.

Les cuves ont été extérieurement peintes en noir mat avant les mesures, la transparence ayant permis lors des essais d'observer certains phénomènes : gouttelettes de plasma dues à un claquage diélectrique du liquide après introduction d'une lentille de focalisation sur le faisceau ; courants de convections, déviations du faisceau après transport de la cuve et nécessitant un temps de stabilisation avant réglages et mesures...

Les cuves sont montées sur un support réglable disposant de tous les degrés de liberté nécessaires au centrage et au réglage des cellules perpendiculairement aux faisceaux : translation et rotation dans un plan vertical et dans un plan horizontal.

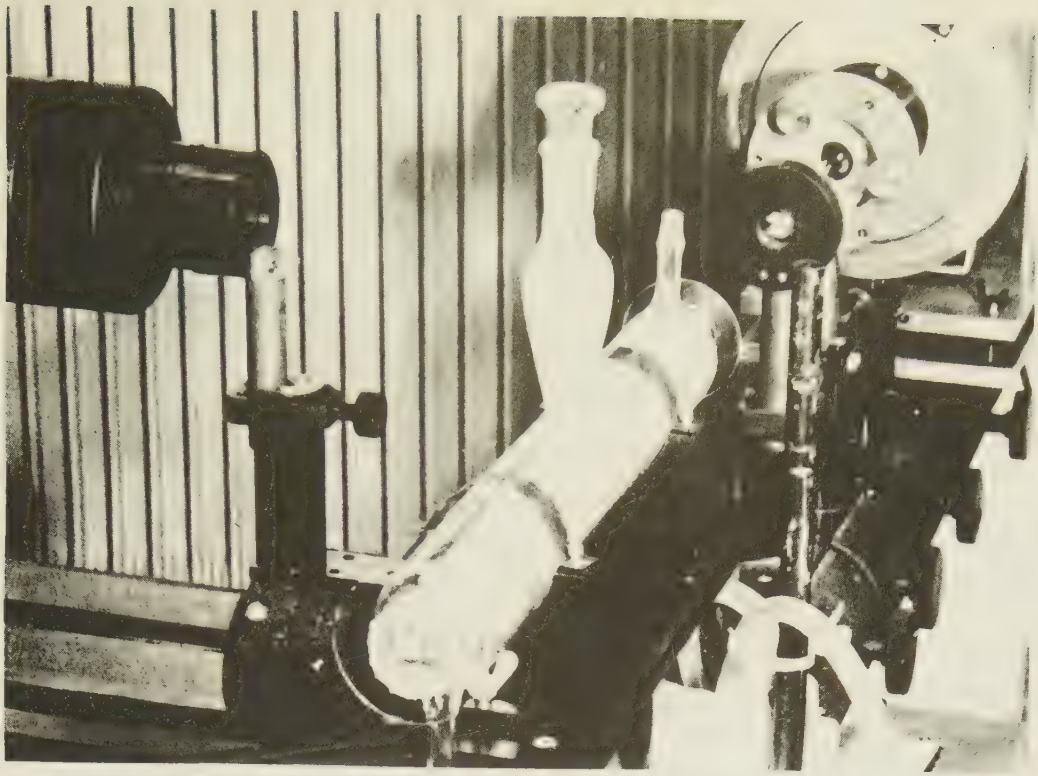


Photo 8 : Une des cuves de mesure ; l = 32,32 cm.

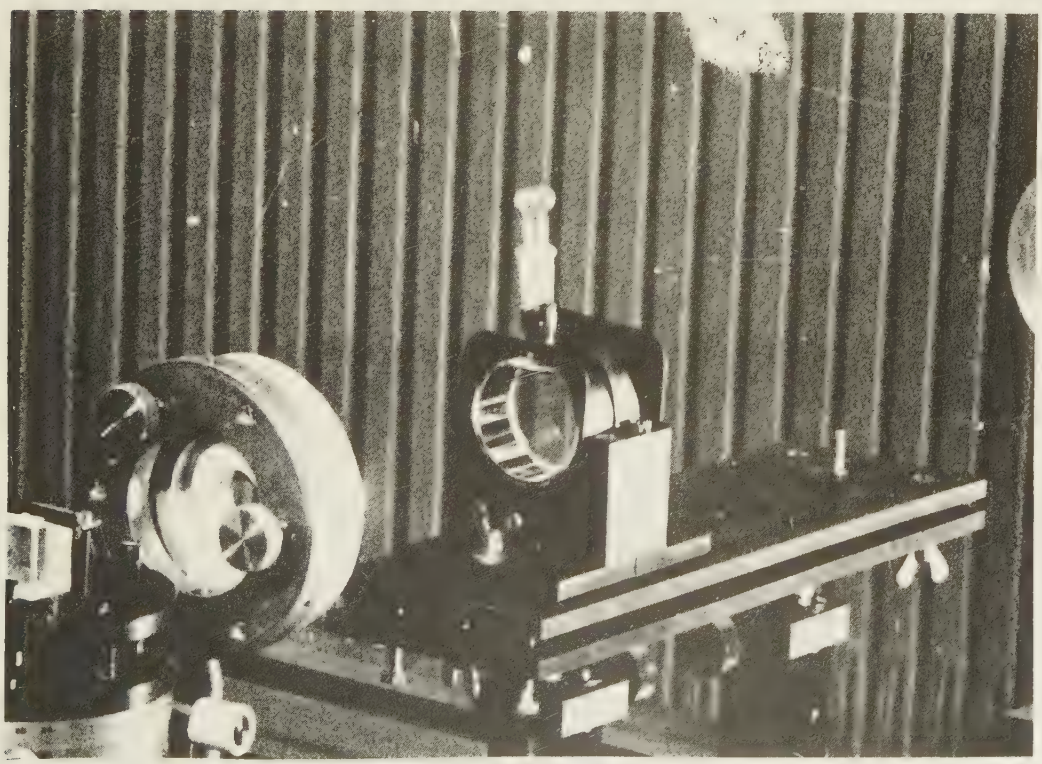


Photo 9 : Une cuve courte ; l = 3,36 cm.

II - TECHNOLOGIE DE LA D.R.D.

Nous ne décrirons pas ici l'appareillage nécessaire aux mesures de DRD par la méthode de BOTHOREL (31), cette description ayant été souvent faite dans les différentes thèses effectuées au Centre de Recherches Paul Pascal. Sachons seulement que plusieurs dispositifs expérimentaux sont possibles. Entre autres :

- utilisation d'un photomètre basé sur une méthode de zéro (70) et muni d'un arc au mercure HBO 200.
- mesures rapides par utilisation de lasers déclenchés (33) (71).

Nous avons choisi la première méthode et nous sommes servis d'un photomètre construit au Centre de Recherches Paul Pascal (72).

La préparation des liquides nécessaires pour les expériences de DRD est la même que celle décrite pour la BI. Seule la forme des cellules change. Nous utilisons ici des cellules parallélépipédiques de dimension 10 x 10 x 50 mm montées sur un support métallique et fermées par un bouchon en téflon.

III - MESURES ANNEXES

1 - Mesures d'indice de réfraction

Intervenant dans la détermination même de la constante de BI réelle, B (équation |53|), dans les formules de passage de B à γ^2 (équation |14|), de i à γ^2 (équation |19|), et dans les formules de dispersion (équation |25|), les indices de réfraction doivent être déterminés avec une précision suffisante. Etant donné la rapide variation de l'indice avec la température et afin d'éviter des erreurs dues à une thermostatation imparfaite, nous avons effectué, autour de 293° K, des mesures à différentes températures, prenant pour indice à 293° K la valeur de la courbe n = f(T) pour T = 293° K. Nous avons effectué ces mesures à l'aide d'un réfractomètre du type Pulfrich fabriqué par Bellingham et Stanley.

La thermostatation est assurée par un courant d'eau à ± 0,1° K. La précision absolue des mesures est de l'ordre de 10^{-4} pour une température parfaitement déterminée, en tenant compte des erreurs sur l'angle du prisme de référence ($2{,}5 10^{-5}$), sur l'indice du prisme ($\pm 10^{-5}$), sur l'angle d'émergence ($1{,}5\ 10^{-5}$), la face d'appui du prisme étant supposée parfaitement plane (73). Si la température varie de 0,1° K, on enregistre en moyenne une variation absolue d'indice de $5\ 10^{-5}$.

Pour chaque température, nous avons mesuré l'angle du prisme (nous n'avons d'ailleurs trouvé que très peu de variations dans l'intervalle thermique considéré 293 - 328° K) ainsi que l'indice du prisme pour différentes longueurs d'onde. Cela nous a permis de vérifier et de compléter l'étalonnage du réfractomètre.

Ne disposant comme sources que de lampes et lasers dont les longueurs d'onde d'émission sont parfaitement déterminées (lampe à vapeur de mercure, laser He-Ne) et non d'un monochromateur, et ayant besoin des valeurs des indices à des longueurs d'onde particulières (0,6943 μ, 0,5300 μ, 1,06 μ etc.), nous avons utilisé pour les calculer une formule de dispersion de type Briot :

$$n_\lambda^2 = \chi_1 \lambda^2 + \chi_2 + \frac{\chi_3}{\lambda^2} + \frac{\chi_4}{\lambda^4} \qquad |57|$$

Pour obtenir les coefficients χ_1, χ_2, χ_3 et χ_4, des mesures d'indice pour quatre longueurs d'onde étaient nécessaires. Nous avons choisi les trois raies fournies par une lampe à vapeur de mercure λ_1=0,4358 μ, λ_2 = 0,5461 μ, λ_3 = 0,5790 μ, la quatrième raie étant celle d'émission d'un laser He-Ne λ_4 = 0,6328 μ. Les calculs du système à quatre équations à quatre inconnues χ_1, χ_2, χ_3 et χ_4

$$\begin{bmatrix} \lambda_1^2 & 1 & 1/\lambda_1^2 & 1/\lambda_1^4 \\ \lambda_2^2 & 1 & 1/\lambda_2^2 & 1/\lambda_2^4 \\ \lambda_3^2 & 1 & 1/\lambda_3^2 & 1/\lambda_3^4 \\ \lambda_4^2 & 1 & 1/\lambda_4^2 & 1/\lambda_4^4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \\ \chi_3 \\ \chi_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} n_1^2 \\ n_2^2 \\ n_3^2 \\ n_4^2 \end{bmatrix} \qquad |58|$$

ont été effectuées sur l'ordinateur PDP8 Digital Equipment du Centre de Recherches Paul Pascal.

Pour que les résultats soient cohérents, c'est-à-dire pour que l'on ait simultanément :

- continuité de la courbe de dispersion n = f(λ)
- compatibilité entre les variations thermiques des indices extrapolés et celles des indices mesurés (variations quasiment linéaires représentées par des droites à peu près parallèles pour les différentes longueurs d'onde),

les mesures de variations d'indice devaient être faites avec une précision au moins égale à 10^{-4}. Ceci nécessitait de les effectuer entre deux déclenchements de la thermostatation (variation thermique alors inférieure à 0,1° K).

Les erreurs de mesure provenaient en général soit d'une variation thermique supérieure aux tolérances, soit d'une erreur de visée due en particulier à l'effet

T = 293° K

λ_A	3250	3472	4358	4416	4880	5300	5461	5790	6328	6943	10600
Benzène	1.55213 2.40911	1.54567 2.38909	1.52250 2.31801	1.52126 2.31423	1.51262 2.28802	1.50659 2.26980	1.50468 2.26406	1.50135 2.25405	1.49743 2.24230	1.49482 2.23448	1.49075 2.22234
Nitrobenzène	1.66897 2.78546	1.64461 2.70474	1.58798 2.52168	1.58566 2.51433	1.57071 2.46714	1.56126 2.43754	1.55840 2.42861	1.55350 2.41336	1.54775 2.39553	1.54361 2.38272	1.52812 2.33515
Sulfure de Carbone	1.78066 3.17074	1.74772 3.05452	1.67350 2.80060	1.67053 2.79067	1.65140 2.72713	1.63929 2.68702	1.63546 2.67473	1.62889 2.65328	1.62070 2.62667	1.61393 2.60477	1.59125 2.53208
Toluène	1.58626 2.51623	1.56224 2.44060	1.51746 2.30268	1.51600 2.29824	1.50716 2.27154	1.50194 2.25581	1.50033 2.25099	1.49742 2.24227	1.49330 2.22994	1.48885 2.21667	1.48124 2.19407
Mésitylène	1.55741 2.42553	1.54613 2.39051	1.51800 2.30432	1.51677 2.30060	1.50862 2.27594	1.50322 2.25967	1.50153 2.25459	1.49856 2.24568	1.49489 2.23470	1.49200 2.22607	1.48514 2.20564
Tétrachlorure de carbone	1.48903 2.21721	1.48494 2.20504	1.47170 2.16591	1.47102 2.16390	1.46629 2.15001	1.46296 2.14025	1.46189 2.13712	1.45998 2.13155	1.45760 2.12460	1.45575 2.11922	1.45186 2.10790
Fréon 113	1.37744 1.89734	1.37446 1.88913	1.36597 1.86587	1.36556 1.86476	1.36276 1.85712	1.36081 1.85181	1.36018 1.85009	1.35905 1.84702	1.35760 1.84308	1.35640 1.83982	1.35431 1.83416
Chloroforme * 298° K	1.49034 2.22111	1.47788 2.18412	1.45441 2.11530	1.45363 2.11303	1.44888 2.09924	1.44604 2.09103	1.44517 2.08851	1.44360 2.08399	1.44143 2.07773	1.43917 2.07120	1.43400 2.05636

Tableau [3] - Variation de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde
Valeurs de n et de n^2.

T = 293° K

	3250	3472	4358	4416	4880	5300	5461	5790	6328	6943	10600
Benzène	0,102137	0,100164	0,093167	0,092796	0,090225	0,088442	0,087879	0,086900	0,085752	0,084990	0,083805
Nitrobenzène	0,139204	0,131293	0,113251	0,112524	0,107864	0,104942	0,104061	0,102557	0,100798	0,099537	0,094852
Toluène	0,112712	0,105244	0,091663	0,091229	0,088610	0,087073	0,086601	0,085749	0,084547	0,083254	0,081056
Sulfure de carbone	0,176242	0,165219	0,140683	0,139712	0,133490	0,129576	0,128343	0,126233	0,123612	0,121452	0,114278
Mésitylène	0,103757	0,100304	0,091824	0,091458	0,089041	0,087450	0,086953	0,086082	0,085010	0,084169	0,081142
Tétrachlorure de carbone	0,083306	0,082122	0,078325	0,078131	0,076789	0,075848	0,075546	0,075009	0,074341	0,073823	0,072737
Fréon 113	0,053012	0,052267	0,050166	0,050065	0,049379	0,048904	0,048751	0,048476	0,048125	0,047835	0,047331
Chloroforme * 298° K	0,083686	0,080091	0,073448	0,073230	0,071909	0,071122	0,070882	0,070448	0,069851	0,069231	0,067812

Tableau [4] - Variation de $(n^2 - 1)^2/(n^2 + 2)^2$ avec la longueur d'onde

T = 293° K

	3250	3472	4358	4416	4880	5300	5461	5790	6328	6943	10600
Benzène	1,162245	1,139794	1,060173	1,055951	1,026695	1,006406	1,000000	0,988859	0,975796	0,967125	0,953640
Nitrobenzène	1,337715	1,261692	1,088313	1,081327	1,036545	1,008466	1,000000	0,985546	0,968643	0,956525	0,911503
Toluène	1,301509	1,215274	1,058451	1,053440	1,023198	1,005450	1,000000	0,990161	0,976282	0,961351	0,935970
Sulfure de carbone	1,373210	1,287323	1,096148	1,088582	1,040103	1,009607	1,000000	0,983559	0,963137	0,946307	0,890410
Mésitylène	1,193253	1,153542	1,056018	1,051809	1,024012	1,005715	1,000000	0,989983	0,977654	0,967982	0,933170
Tétrachlorure de carbone	1,102718	1,087046	1,036785	1,034217	1,016453	1,003997	1,000000	0,992891	0,984049	0,977192	0,962817
Fréon 113	1,087403	1,072121	1,029025	1,026953	1,012881	1,003138	1,000000	0,994359	0,987159	0,981210	0,970872
Chloroforme * 298° K	1,180638	1,129920	1,036201	1,033125	1,014488	1,003385	1,000000	0,993877	0,985454	0,976707	0,956773

Tableau [5] - Variations de $\gamma_\lambda/\gamma_{5461}$ avec λ

de parallaxe et à la myopie de l'oeil dans le violet. Les représentations graphiques $n_\lambda = g(T)$ et $n_T = f(\lambda)$ ont cependant permis un repérage facile et rapide des points aberrants.

Les tableaux [3] [4] [5] présentent les résultats obtenus :

- tableau [3] : variations de n et n^2 avec λ
- tableau [4] : variations de $(n^2 - 1)^2/(n^2 + 2)^2$ avec λ
- tableau [5] : rapport $\gamma_\lambda/\gamma_{5461} = \dfrac{\{(n^2 - 1)^2/(n^2 + 2)^2\}_\lambda}{\{(n^2 - 1)^2/(n^2 + 2)^2\}_{5461}}$

Dans ces tableaux, la cinquième décimale est donnée à titre indicatif sachant que l'erreur est supérieure ou égale à $5\ 10^{-5}$. Cette erreur correspond aux variations relatives de l'indice. L'erreur sur la valeur absolue de l'indice est certainement plus grande, mais difficile à apprécier. Nos valeurs à 293° K pour λ = 0,5461 µ sont en bon accord avec celles de SUCH (64) et celles de COUMOU et coll.(74).

2 - Mesures de densité

Comme les indices de réfractions, les densités d interviennent dans les formules de passage de B en γ^2 et de i en γ^2. Pour mesurer les densités, nous avons agi de la même manière que pour les mesures d'indices. Pour obtenir la valeur à 293° K, nous avons fait des mesures à différentes températures autour de 293° K, tracé la courbe d(T) et lu la valeur $d_{293°\ K}$. Nous avons employé des picnomètres étalonnés, le bain de thermostatation étant également utilisé pour la stabilisation thermique du réfractomètre. La balance de pesée est une balance Mettler au 1/10000 de gramme. La précision des mesures relatives de densité est de $5\ 10^{-4}$. L'erreur sur la valeur absolue est, comme dans le cas des indices, certainement plus grande, mais difficile à évaluer. Nous avons noté un bon accord avec les valeurs de SUCH (64) et de COUMOU et coll. (74).

Liquide	Densité à 293° K g/cm^3	Masse molaire
Benzène	0,8782	78,11
Toluène	0,8669	92,13
Mésitylène	0,8643	120,20
Nitrobenzène	1,2042	123,11
Sulfure de carbone	1,2591	76,13
Tétrachlorure de carbone	1,5950	153,82
Fréon 113	1,5772	187,38
Chloroforme * 298° K	1,4699	119,39

Tableau [6] - Densités et masses molaires

EXPERIENCES ET RESULTATS

MESURES RELATIVES DES CONSTANTES DE BIREFRINGENCE INDUITE

Avant toute autre chose, il s'agit de vérifier que le phénomène étudié obéit aux lois énoncées à son sujet. C'est pourquoi nous diviserons ce chapitre en deux parties :

- étude phénoménologique
- résultats expérimentaux.

I - ETUDE PHENOMENOLOGIQUE

L'équation [53] donne :

$$B \propto \frac{(\Delta I/I)^{1/2}}{l \; < E^2 >}$$

Il existe donc deux causes de variations possibles pour $(\Delta I/I)^{1/2}$:

- variation de $< E^2 >$; l restant constante.
- variation de l ; $< E^2 >$ restant constant.

La vérification de ces deux lois nous a permis de tester le traitement mathématique appliqué aux résultats et décrit en appendice.

1 - Variation de $(\Delta I/I)^{1/2}$ en fonction de $< E^2 >$

Grâce au montage $\lambda_{ind} = 1{,}06\ \mu$, $\lambda_{ana} = 0{,}6328\ \mu$ dont le principe est donné fig. 3, nous avons obtenu les 44 points (.) représentés figure [7] avec :

- une cuve remplie de benzène (longueur 32,32 cm)
- des puissances inductrices inférieures à 10 MW/cm^2

Ces points sont visiblement situés autour d'une droite passant par l'origine.

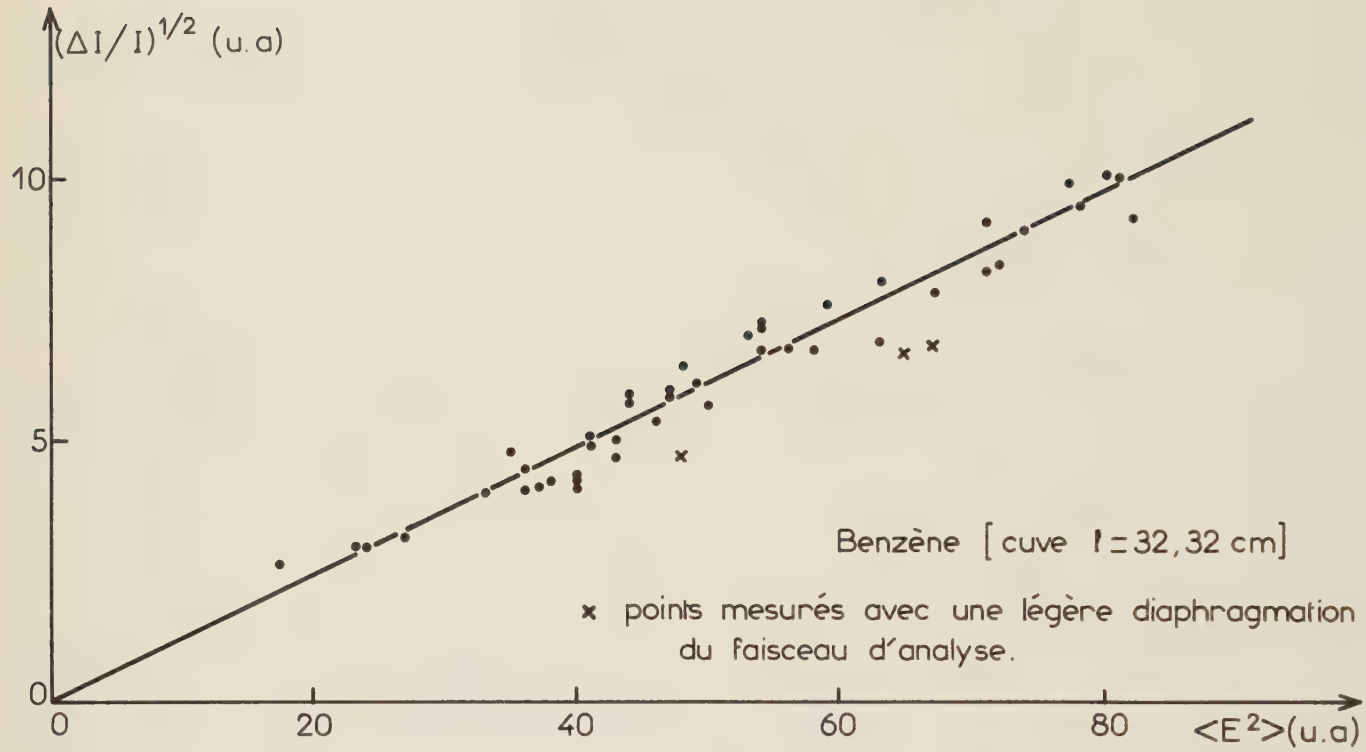


Figure 7 : Variation du signal d'analyse en fonction de la puissance inductrice dans le cas du montage λ_{ind} = 1,06 µ - λ_{ana} = 0,6328 µ.

La méthode des moindres carrés nous a permis d'estimer les paramètres de cette droite et de tester l'ajustement. Afin de juger de l'importance des différentes quantités liées à cette méthode et définies en appendice, nous les avons, pour une fois, toutes indiquées. Afin de tester leur sensibilité, nous avons introduit dans un autre calcul les coordonnées de trois points supplémentaires (X) obtenus, dans la même expérience, en diaphragmant très légèrement le faisceau d'analyse. Les points aberrants, tout en étant extérieur au "nuage", n'en sont pas tout de même très éloignés. Nous donnons tableau |7| les résultats bruts des deux calculs, affectés d'un nombre de décimales exagéré quant à sa signification physique.

1.1. Test de linéarité

On peut utiliser soit $t = b/s_b = 30,8$ et une loi normale, soit $t^2 = s_1^2/s_2^2 = F = 952$ et une distribution de Snédécor à $\nu_1 = 1$ et $\nu_2 = 42$ degrés de liberté. Ces deux possibilités donnent évidemment le même résultat : la probabilité pour que la liaison $y = f(x)$ ne soit pas linéaire est très inférieure à 0,01.

1.2. Signification de l'ordonnée à l'origine

Choisissons $$t_1 = \frac{a}{s_a} = \frac{\bar{y} - b\bar{x}}{s_{\bar{y}}} = 1,33$$

et une loi normale. a n'est pas significativement différent de son écart-type. L'hypothèse $a = 0$ est donc vérifiée : la droite passe par l'origine. Il s'agit alors de confirmer que les deux coefficients de régression obtenus dans ce cas sont équivalents.

1.3. Comparaison de b_1 et b_2

Choisissons $$t_2 = \frac{b_1 - b_2}{s_b} = 0,386$$

et une loi normale. $b_1 - b_2$ n'est pas significativement différent de son écart-type. L'hypothèse $b_1 - b_2 = 0$ est vérifiée. b_1 n'est pas significativement différent de b_2. Nous pourrons donc utiliser indifféremment les deux formules d'estimation. Par la suite, nous utiliserons b_1 qui présente l'avantage d'une part d'être facilement calculable, et, d'autre part, de satisfaire à la condition théorique qui impose à la droite de passer par l'origine.

Nom	Formule	Symbole	44 points	44 points + 3 points légèrement aberrants
Coefficient de régression	$\frac{\sum_i y_i}{\sum_i x_i}$	b_1	0,1212	0,1196
	$\frac{\sum_i (x_i-\bar{x})(y_i-\bar{y})}{\sum_i (x_i-\bar{x})^2}$	b_2	0,1197	0,1171
Ordonnée à l'origine	$\bar{y} - b_2 \bar{x}$	a	0,0853	0,1395
Point moyen	$\sum_i x_i/n$	$\bar{x}$	50,8181	51,4042
	$\sum_i y_i/n$	$\bar{y}$	6,1704	6,1625
Variance totale des valeurs observées	$\frac{1}{n}\sum_i (y_i - \bar{y})^2$	σ_y^2	4,1130	3,9213
Variance conditionnelle des valeurs observées	$\frac{1}{n}\sum_i (y_i - y'_i)^2$	σ_R^2	0,1738	0,2576
Coefficient de corrélation	$\frac{\sum_i (y_i-\bar{y})^2 - \sum_i (y_i-y'_i)^2}{\sum_i (y_i - \bar{y})^2}$	r^2	0,9577	0,9342
Variance des valeurs observables	due à la liaison linéaire $\sum_i (y'_i-\bar{y})^2$	s_1^2	173,3254	172,1956
	résiduelle $\frac{1}{n-2}\sum_i (y_i-y'_i)^2$	s_2^2	0,1820	0,2690
	totale $\frac{1}{n-1}\sum_i (y_i-\bar{y})^2$	s^2	4,2086	4,0065
	s_1^2/s_2^2	t^2	952,028	639,9312
Erreur relative	s_b/b	1/t	0,0324	0,0395
Ecarts types estimés	de b $\left(\frac{s_2^2}{\sum_i (x_i-\bar{x})^2}\right)^{1/2}$	s_b	0,0039	0,0047
	de $\bar{y}$ $\left(\frac{s_2^2}{n}\right)^{1/2}$	$s_{\bar{y}}$	0,0643	0,0756

Tableau [7] - Paramètres de l'ajustement linéaire $(\Delta I/I)^{1/2} = b < E^2 >$

1.4. Sensibilité de la méthode

L'introduction de trois points légèrement aberrants permet de choisir les paramètres ayant une signification physique :

a) le coefficient de régression b_1, directement relié à la constante de BI, s'avère peu sensible à l'introduction de points aberrants $\frac{\Delta b_1}{b_1} = 0{,}01$ pour 7 % de points aberrants.

On peut d'ailleurs montrer que b_1 et b'_1 ne sont pas, dans ce cas-là, significativement différents en prenant $t_3 = \frac{b_1 - {}^1b'_1}{(s^2_{b_1} + s^2_{b'_1})^{1/2}}$ et une loi normale.

Cette insensibilité, très favorable à la stabilité des résultats élimine tout de même la possibilité de distinguer réellement deux corps dont les constantes de BI sont très proches ($\Delta B/B < 0{,}05$).

b) les variances conditionnelles, soit des valeurs observées, σ_R^2, soit des valeurs observables, s_2^2 (cette dernière directement reliée à la variance de b_1, s_b^2) rendent compte de la dispersion des points autour de la droite. L'introduction des trois points aberrants situés un peu en dehors du nuage de points provoque une rapide variation de leurs valeurs ($\Delta S_2^2/S_2^2 = + 0{,}50$).

c) le carré du coefficient de corrélation r^2 permet de mesurer la part de la dispersion imputable au phénomène (dans notre exemple 96 %, ce qui est très satisfaisant). Sa variation (3 %) aurait été beaucoup plus forte si les points aberrants avaient été incohérents (ici dépendance linéaire en x du même type que celle étudiée).

d) l'examen du test de linéarité t^2 et de l'erreur relative 1/t montre que l'introduction des trois points aberrants provoque une augmentation de la probabilité pour que la liaison ne soit pas linéaire et une augmentation de l'erreur relative qui passe de 3 à 4 %.

En conclusion, et dans nos résultats, nous ne garderons que les paramètres explicatifs ayant une signification physique simple et précise :

- le coefficient de régression b, directement proportionnel à la constante de biréfringence induite,
- le coefficient de corrélation r^2, très sensible à l'éventuelle présence d'une cause perturbatrice,

- l'erreur relative 1/t, donnant la précision de nos mesures.

Les autres paramètres nous ayant permis (lors de chaque mesure et puisque nous déterminons la constante de BI, B, à partir de la pente b, de la droite $(\Delta I/I)^{1/2} = b_1 < E^2 >$) de vérifier la présence et de juger la qualité de la liaison linéaire. En particulier, dans toutes nos expériences, les valeurs de t^2 ont été telles que la probabilité pour que la liaison ne soit pas linéaire a toujours été très inférieure à 0,01.

2 - *Variation de* $(\Delta I/I)^{1/2}$ *en fonction de la longueur de cuve* l

Cette étude a été plus particulièrement effectuée avec le montage $\lambda_{ind} = 1{,}06\ \mu$ $\lambda_{ana} = 0{,}53\ \mu$, représenté figure 4, car il autorisait un plus grand domaine d'exploration. La figure [8] montre le résultat obtenu avec

- des cuves remplies de sulfure de carbone
- des puissances inductrices inférieures à 10 MW/cm^2.

Chaque point de la figure [8] représente la pente de la droite $(\Delta I/I)^{1/2} = b_1 <E^2>$ pour des longueurs de cuve différentes.

Dans les mêmes conditions, nous avons vérifié la dépendance linéaire pour le benzène, la linéarité étant encore satisfaite pour des longueurs de cuve de 35 cm.

Pour des énergies plus grandes, (environ 20 à 30 MW/cm^2) et alors que la dépendance linéaire est toujours vérifiée dans le cas du tétrachlorure de carbone et pour des longueurs pouvant atteindre 35 cm, on observe, par exemple dans le benzène, une saturation apparente pour $l > 5$ cm, figure [9]. Au-dessus d'une certaine longueur de cuve, la liaison linéaire n'est plus valable.

l cm	1,83	3,36	5,32	7,53	10,22
$(\frac{\Delta I}{I})^{1/2} \frac{1}{<E^2>}$	0,1224	0,2542	0,2965	0,3814	0,4429
ψ calculé	1.009	1.016	1.026	1.037	1.051
$\frac{n}{l} (\frac{\Delta I}{I})^{1/2} \frac{\psi}{<E^2>}$	0,1006	0,1145	0,0852	0,0781	0,0679

Les valeurs expérimentales doivent être légèrement corrigées (ψ) à cause de la faible absorption du benzène ($\beta \simeq 10^{-2}$ cm^{-1}) à 1,06 μ. Les valeurs de ψ sont calculées à partir de valeurs de β, déterminées expérimentalement, et vérifiées plusieurs fois au cours des différentes expériences utilisant des valeurs faibles de l'énergie inductrice (inférieures à 10 MW/cm^2).

La quantité $\frac{n}{l}\left(\frac{\Delta I}{I}\right)^{1/2}\frac{\psi}{<E^2>}$ devrait donc être indépendante de la longueur l. Nous constatons qu'il n'en est rien (tableau ci-dessus).

La mesure de l'énergie transmise à 1,06 μ permet de vérifier, pour une cuve de 3,36 cm, que l'absorption mesurée est sensiblement égale à celle calculée :

$e^{-\beta l}$ mesuré = 0,971

$e^{-\beta l}$ calculé = 0,968

Par contre, pour une cuve de 10,22 cm, l'énergie transmise est inférieure à celle que l'on devrait obtenir à partir de l'absorption intrinsèque déjà calculée :

$e^{-\beta l}$ mesuré = 0,812

$e^{-\beta l}$ calculé = 0,905

On peut alors tenter d'expliquer ce phénomène par :

- une diminution de l'énergie active due à la production d'effets stimulés (Raman, Brillouin) (79)
- une dépolarisation de l'onde excitatrice par auto-convergence (80)
- la non validité de l'approximation $\psi \simeq \sin \psi$.

Mais un déphasage maximum de 25° ne provoque qu'un écart de 5 % entre la valeur de l'angle exprimée en radian et celle du sinus.

D'autres phénomènes, par exemple de saturation d'orientation (62)(63) (81)(82), peuvent éventuellement s'ajouter à ceux-ci. Mais, l'énergie inductrice nous semble trop faible pour provoquer une saturation aussi importante (93).

Il faut donc surveiller très attentivement les valeurs du produit $l < E^2 >$ et, afin d'éviter ces phénomènes perturbateurs, nous avons pour chaque mesure :

- vérifié que, pour les puissances inductrices utilisées, $(\Delta I/I)^{1/2} = f(l)$ est une fonction linéaire. Pour ce faire, nous avons, soit entrepris une étude systématique $(\Delta I/I)^{1/2} = f(l)$ soit mesuré les rapports $B_{CS_2}/B_{benzène}$, $B_{toluène}/B_{benzène}$, $B_{nitrobenzène}/B_{benzène}$, pour des couples de cuves de longueurs différentes.
- vérifié la dépendance linéaire de $(\Delta I/I)^{1/2}$ en fonction de $< E^2 >$.

De plus, nous nous sommes efforcés de réduire la puissance inductrice

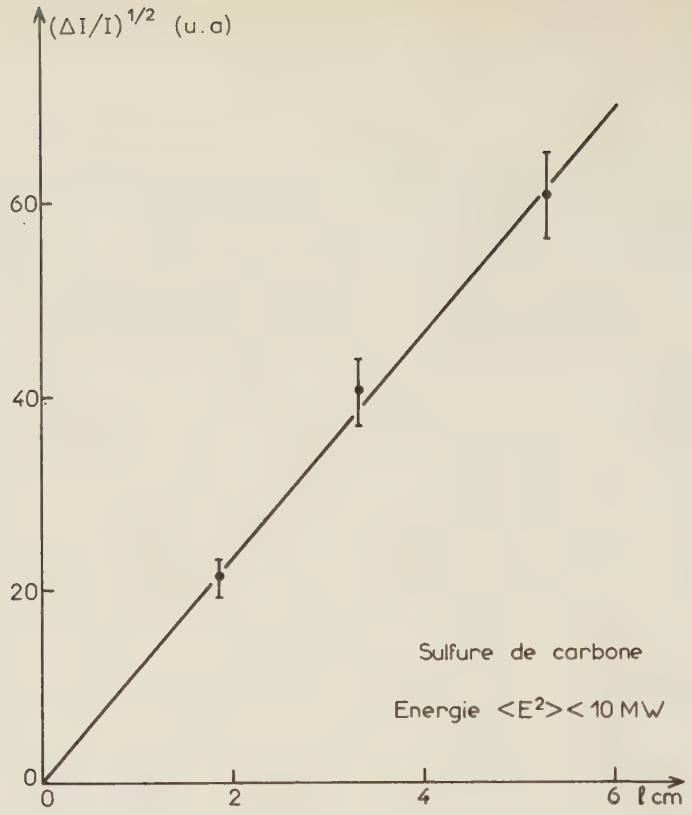


Figure 8 : Variation du signal d'analyse en fonction de la longueur de la cuve pour des puissances inductrices moyennes.

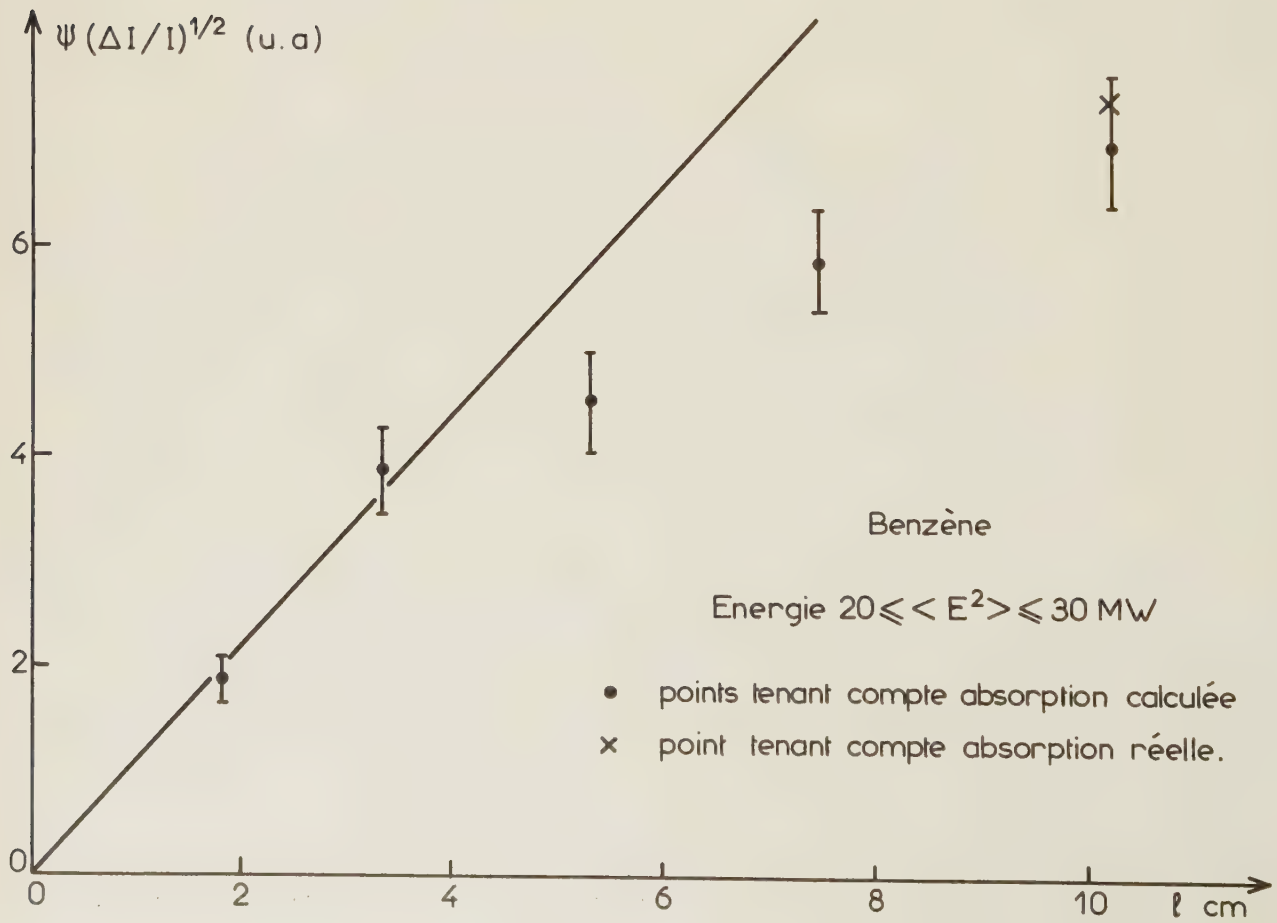


Figure 9 : Variation du signal d'analyse en fonction de la longueur de la cuve pour de fortes puissances inductrices.

et la longueur des cuves au minimum compatible avec une bonne détection du phénomène.

II - MESURES DES FORTES ANISOTROPIES

Le montage utilisé est donné figure [3] et photo [1]. Il s'inspire notablement de celui de PAILLETTE (5), les principales différences étant :

- utilisation de prismes cristallins à la place de polaroïds
- suppression des filtres liquides ($CuSO_4$) afin de réduire tout phénomène stimulé parasite (BI, absorption stimulée, etc.) (5)
- utilisation, sur le faisceau d'analyse, d'un prisme de Spath afin de séparer les ondes inductrice et d'analyse, et de ne diriger vers le dispositif d'analyse que la composante de polarisation horizontale.

Nous réduisons ainsi le bruit accompagnant l'onde résiduelle traversant les prismes de Glazebrook croisés.

L'intensité du laser à gaz est mesurée, soit de façon continue en utilisant la composante verticale du faisceau d'analyse, déviée par le prisme en dehors du dispositif de mesure, reprise par un miroir et projetée sur une cellule photoélectrique Radiotechnique 90 CV reliée à un enregistreur Philips, soit de façon discontinue. Les deux méthodes ont été utilisées conjointement. Grâce à la deuxième méthode, nous avons mesuré l'intensité du laser dans des conditions très proches de celles existant lors de la mesure de BI.

Une lame demi-onde pour λ_{ana}, de transmission connue, placée entre la cuve et la lame de renvoi, avec ses axes à 45° de la verticale, transforme la polarisation verticale du faisceau d'analyse en une polarisation horizontale qui subit des réflexions et réfractions similaires à celles affectant le signal de BI. Un moteur synchrone, tournant à environ 3000 tours/minute, hache le faisceau atténué par un système d'atténuation contrôlée en $1/\cos^4 \alpha$, constitué par un glazebrook tournant entre deux glazebrooks parallèles et fixes. Nous pouvons aussi mesurer I au moyen de l'oscilloscope.

Dans tous les cas, et à titre de test, nous vérifions la transmission de l'onde inductrice grâce à une lame de renvoi amovible et au photomultiplicateur n° 2. Cette mesure est faite en l'absence de l'onde d'analyse.

Le diaphragme d'entrée du système (Ø 3 mm) est placé de telle sorte que le gradient énergétique soit minimum. Le centrage des faisceaux, l'un par rapport à l'autre, est vérifié en quatre points : au niveau des deux diaphragmes de diamètre 3 mm, à l'entrée et à la sortie de la cuve. Le centrage du faisceau

d'analyse à l'entrée du dispositif est vérifié avant et après chaque série de mesures, grâce à un diaphragme (Ø 2 mm), amovible, mais de position parfaitement déterminée. L' obturateur permet de n'éclairer le liquide que pendant un court intervalle entourant le temps d'irradiation.

1 - Montage λ_{ind} = 0,6943 µ - λ_{ana} = 0,4416 µ

Nous rappelons, ci-dessous, les principaux éléments utilisés :

Sources		inducteur	laser Cr^{+++}/rubis
		analyse	laser He-Cd
Photomultiplicateur	n° 1	XP 1002 Tension d'utilisation 1600 V	
	N° 2	150 CVP Tension d'utilisation 1300 V	
Filtres	F_1	2 filtres A 440 b MTO et 1 filtre Bosh et Lomb 40.1.540	
	F_2	MTO DH 485 b	
	F_3	Interférentiel 0,4416 µ	
	F_4	MTO J 570 a	
	F_5	Interférentiel 0,6943 µ	

Nous nous sommes abstenus de faire des mesures relatives au nitrobenzène, car ce composé absorbe faiblement à 0,4416 µ.

Les résultats (84) sont donnés tableau |8|. Ils diffèrent assez considérablement de deux obtenus par PAILLETTE (5) avec des faisceaux de longueur d'onde très proches et rappelés tableau |11|.

2 - Montage λ_{ind} = 1,06 µ - λ_{ana} = 0,6328 µ

Nous rappelons, ci-dessous, les principaux éléments utilisés.

Sources		inducteur	laser à verre dopé au néodyme
		analyse	laser He-Ne
Photomultiplicateurs	n° 1	XP 1002 avec effet de champ figure |6| tension d'utilisation 1600 V	
	n° 2	150 CVP tension d'utilisation 1300 V	
Filtres	F_1	Athervex Ta MTO	
	F_2	MTO DA 580 c'	
	F_3	Interférentiel 0,6328 µ	
	F_4	Leybold 46874	
	F_5	Interférentiel 1,06 µ	

λ_{ind} = 0,6943 µ
λ_{ana} = 0,4416 µ
T = 293° K

Corps	Benzène	CS_2	Toluène	Mésitylène
Longueur cuve (cm)	32,32	3,36	32,32	32,45
$\frac{1}{\langle E^2 \rangle} (\frac{\Delta I}{I})^{1/2}$	0,272	0,183	0,351	0,435
Nombre de points expérimentaux	21	27	17	16
Coefficient de corrélation	0,83	0,78	0,92	0,93
Incertitude sur $\frac{1}{\langle E^2 \rangle} (\frac{\Delta I}{I})^{1/2}$	10,5	10,4	7,5	7
$\frac{B_{corps\ réel}}{B_{benz\ réel}}$	1	7,1 ± 1,4	1,3 ± 0,2	1,6 ± 0,3

Tableau [8] - Biréfringence induite

$T = 293°\ K$ $\quad \lambda_{ind} = 1{,}06\ \mu$ $\quad \lambda_{ana} = 0{,}6328\ \mu$

	CORPS	BENZENE	NITROBENZENE	CS_2	TOLUENE	MESITYLENE	CHLOROFORME
Biréfringence	Longueur cuve (cm)	32.32	3.36	3.36	32.32	32.32	32.32
	$\frac{1}{\langle E^2 \rangle} \frac{\Delta I}{I}^{1/2}$	1,252	0,783	0,944	1,543	1,374	0,432
	Nombre de points expérimentaux	24	24	20	7	11	58
	Coefficient de corrélation	0,98	0,93	0,91	0,92	0,94	0,66
	Incertitude sur $\frac{1}{\langle E^2 \rangle} \frac{\Delta I}{I}^{1/2}$ %	3	6	7,6	13,1	8,2	9,5
	$\frac{B_{corps}\ exp.}{B_{benz.}\ exp.}$	1	6,17	7,74	1,22	1,09	0,33
Transmission	$e^{-\beta l}$	0,720	1	1	0,537	0,374	0,655
	Nombre de points expérimentaux	8	24	24	8	8	8
	Coefficient de corrélation	0,97	0,96	0,96	0,96	0,95	0,99
	Incertitude sur $e^{-\beta l}$ %	7,5	4,7	4,7	7,8	9,4	4,9
	$\Psi = \frac{\beta l}{1 - e^{-\beta l}}$	1,173	1	1	1,343	1,571	1,227
résultats	$\frac{B\ corps}{B\ benz.}$	1	5,3 ± 0,8	6,6 ± 1,1	1,4 ± 0,4	1,5 ± 0,3	0,35 ± 0,10

Tableau [9] - Biréfringence induite

Les résultats sont donnés tableau |9|.

Plusieurs remarques sont à faire :

a) A la dispersion près, ces résultats confirment ceux obtenus avec le montage $\lambda_{ind} = 0,6943\ \mu$, $\lambda_{ana} = 0,4416\ \mu$.

b) Nous constatons la forte liaison existant entre l'incertitude, le nombre des points expérimentaux et le coefficient de corrélation.

c) Le bruit de fond, observé lors de la mesure relative au chloroforme, est révélé par la faiblesse du coefficient de corrélation (0,66). La constante de BI du chloroforme doit donc en réalité être légèrement inférieure à celle indiquée. Nous pensons avoir atteint là la limite de détectabilité de notre montage. Nous avons cependant pu l'améliorer et obtenir des coefficients de corrélation plus élevés, mais il semble difficile d'espérer mesurer avec précision des constantes de BI de composé faiblement anisotropes.

d) Une expérience, réalisée en utilisant du nitrobenzène volontairement non dépoussiéré et non purifié, a donné le résultat suivant :

$$\frac{B_{\text{nitrobenzène non purifié}}}{B_{\text{benzène}}} = 5,9 \pm 0,9$$

Rappelons que le nitrobenzène dépoussiéré et purifié conduit à la valeur 5.3 ± 0.8.

Cette différence, assez significative, rend bien compte de l'importance du traitement subi par les liquides.

e) La différence entre les valeurs de $B_{CS_2}/B_{\text{benzène}}$ obtenues dans les deux montages ne peut être expliquée simplement par la dispersion des points expérimentaux. Elle rend compte de la dispersion de l'anisotropie optique moléculaire avec la longueur d'onde.

Devant la difficulté de mesurer les constantes de BI de corps faiblement anisotropes avec un montage utilisant des faisceaux d'analyse continus, nous avons conçu un autre dispositif de mesure que nous allons maintenant décrire.

III - MESURE DES FAIBLES ANISOTROPIES

1- Montage $\lambda_{ind} = 1,06\ \mu - \lambda_{ana} = 0,53\ \mu$

La figure [4] et la photo [2] illustrent le montage.

Le faisceau inducteur $\lambda_{ind} = 1,06\ \mu$, polarisé verticalement par le prisme de Glan, engendre dans le cristal de $NH_4\ H_2\ PO_4$ une onde harmonique d'analyse, $\lambda_{ana} = 0,53\ \mu$, polarisée horizontalement. Le quartz, taillé perpendiculairement à l'axe optique et d'épaisseur convenablement choisi (e = 2,143mm)

oriente à 45° l'un de l'autre les plans de polarisation des deux ondes. Le prisme de Glazebrook croisé, avec l'onde verte, sert d'analyseur. Le photomultiplicateur n° 2 permet, comme dans les autres montages, de mesurer la transmission de l'onde inductrice.

Un montage semblable peut être réalisé en tournant le cristal de $NH_4H_2PO_4$ de 90° autour d'un axe vertical et en remplaçant le barreau de verre dopé au néodyme par un barreau de Cr^{+++}/rubis, un quartz d'épaisseur convenable étant échangé avec celui en place. Nous pouvons ainsi disposer d'un montage

$$\lambda_{ind} = 0{,}6943\ \mu,\ \lambda_{ana} = 0{,}3472\ \mu.$$

Dans le cas $\lambda_{ind} = 1{,}06\ \mu$, $\lambda_{ana} = 0{,}53\ \mu$ nous avons utilisé les éléments suivants :

Photomultiplicateurs n° 1 XP 1002 Tension d'utilisation 1400 V
n° 2 150 CVP Tension d'utilisation 1300 V

Filtres
- F_1 MTO Athervex Ta + verres gris NG4 (5 à 7 mm) + 2 filtres MTO DA 580 c'
- F_2 Interférentiel 0,53 µ
- F_3 Leybold 46874
- F_4 Interférentiel 1,06 µ

1.1. Réglages

Ils nécessitent :

a) la vérification de la génération cohérente de l'onde harmonique par le cristal de $NH_4\ H_2\ PO_4$.

Le cristal est utilisé loin de la condition d'égalité des indices $n_o(1{,}06\ \mu) = n_e(0{,}53\ \mu)$ qui donnent une génération verte très élevée (quelques % de l'onde inductrice) et trop sensible aux facteurs physiques extérieurs, par exemple aux variations thermiques ou mécaniques. Nous avons vérifié la proportionnalité de l'intensité harmonique émise avec le carré de l'intensité de l'onde inductrice : $I \propto < E^2 >^2$ (65)(66)(75).

b) la maîtrise d'une génération parasite induite dans le quartz. Cette onde ne peut être évidemment arrêtée par l'analyseur. Nous avons vérifié que le signal parasite était proportionnel à $<E^2>^2$. Le phénomène n'est pas très gênant car sa mesure avant chaque expérience permet de séparer du signal obtenu la part due à la biréfringence et celle due au signal parasite. De plus, cette intensité verte

parasite est très faible par rapport au signal de biréfringence induite (< 5 % dans le cas le plus défavorable).

c)La Connaissance d'un risque de séparation des ondes verte et infra-rouge et ce pour deux raisons :

- théorique (65)
- expérimentale : variation de l'angle de réfraction des deux ondes à l'entrée de la cuve si celle-ci n'est pas parfaitement perpendiculaire aux faisceaux. Le problème expérimental peut être résolu grâce à un laser He-Ne auxiliaire qui, simulant l'onde pulsée, permet de régler et de vérifier l'autocollimation. Pour minimiser l'influence néfaste de la légère divergence spatiale induite dans le cristal nous avons placé la cuve le plus près possible du cristal. Nous nous sommes assurés que, dans chaque expérience, les faisceaux vert et infra-rouge étaient convenablement centrés l'un par rapport à l'autre à l'entrée et à la sortie de la cuve. Nous n'avons jamais remarqué de séparation notable.

d) La vérification de la rotation des plans de polarisation produite par le cristal de quartz. Celui-ci doit placer à 45° l'un de l'autre les plans de polarisation des ondes infra-rouge et verte initialement polarisées à 90° l'une de l'autre. La mesure de la rotation obtenue avec une onde laser à gaz (λ = 0,6328 μ ou λ = 0,4416 μ) permet de s'assurer que les calculs et la taille du quartz ont été convenablement effectués.

e) Le réglage correct de l'analyseur. Pour que les plans de polarisation de l'onde d'analyse et de l'analyseur soient parfaitement perpendiculaires, il faut effectuer le réglage avec l'onde d'analyse elle-même, ce qui est particulièrement délicat à cause de sa brièveté et de son intensité. Le processus de réglage a donc été le suivant :

grâce à une lampe à incandescence, un diaphragme de très faible diamètre, deux lentilles convergentes et des filtres à 0,53 μ placés avant le diaphragme d'entrée, nous avons simulé l'onde d'analyse par un faisceau parallèle vert. Le plan de polarisation de ce faisceau orienté verticalement par le prisme de Glan reste inchangé lors de la traversée du cristal. Le quartz lui inflige une rotation qui le place à 90° du plan de polarisation de l'onde d'analyse réelle. Il suffit alors d'orienter le plan de polarisation de l'analyseur soit parallèlement à celui de l'onde obtenue soit perpendiculairement à un glazebrook intermédiaire préalablement croisé avec l'onde verte. Cette deuxième méthode, beaucoup plus précise, est facilitée par le fait que le faisceau provenant du laser He-Ne

d'alignement ne subit pas la même rotation lors de la traversée du quartz permettant ainsi un réglagle aisé de l'analyseur. Le réglage terminé, il faut alors tester le dispositif avec l'onde réelle. Une légère rotation de l'analyseur monté sur un dispositif à réglage fin muni d'un vernier permet d'obtenir avec une assez bonne précision (< 0,05 grade) le réglage optimum, figure [10]. Le minimum n'est évidemment pas nul à cause de la génération d'harmonique par le quartz. De nombreux tests ont en effet montré que le photomultiplicateur d'analyse ne détectait aucun signal dû à l'onde infra-rouge, que le signal mesuré provenait d'une onde lumineuse et qu'il ne subsistait qu'en présence du cristal de quartz. Nous avons discuté précédemment l'importance de ce signal.

1.2.Résultats

Les résultats obtenus sont portés sur le tableau [10]. Ils proviennent d'un calcul effectué en deux étapes :

a) étude de la variation du signal en fonction de la puissance inductrice. On calcule ainsi b_i. La linéarité est obtenue pour $(\Delta I/I)^{1/4} = f(\langle E^2 \rangle)$, puisque $(\Delta I/I)^{1/2} = f(\langle E^2 \rangle)$ et $I^{1/2} = f(\langle E^2 \rangle)$ (figure [11]).

b) variation de b_i avec la longueur de la cuve permettant le calcul de k_i. Le rapport des pentes k_i donne directement le rapport des constantes de BI.

Les résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus précédemment et le désaccord avec ceux de PAILLETTE (5) se révèle exister également dans le cas des faibles anisotropies. Une comparaison entre les différents résultats est donnée tableau 11.

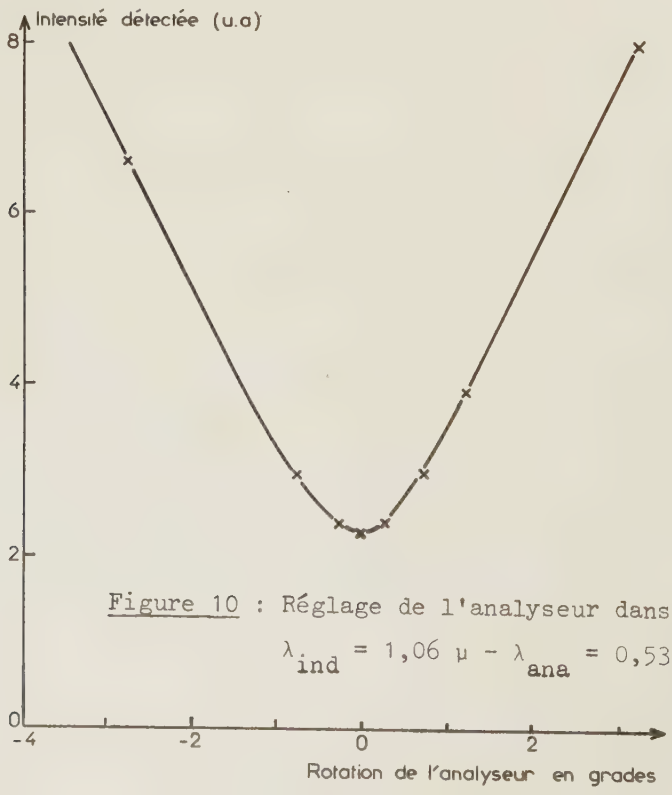


Figure 10 : Réglage de l'analyseur dans le cas du montage $\lambda_{ind} = 1,06\ \mu - \lambda_{ana} = 0,53\ \mu$.

λ_{ind} = 1.06 µ
λ_{ana} = 0,53 µ

T = 293° K

LIQUIDE	SULFURE DE CARBONE					FREON 113		TETRACHLORURE DE CARBONE			
	Sulfure de carbone			Benzène		Fréon 113	Benzène	Tétrachlorure de carbone		Benzène	
l (cm)	1,83	3,36	5,32	10,22	32,32	32,32	10,22	19,93	32,45	1,83	3,36
$(\Delta I)^{1/4}$	0,4666	0,6362	0,7766	0,4505	0,6950	0,4360	0,4520	0,3084	0,4030	0,3498	0,5042
Nombre de points expérimentaux	9	18	7	21	15	32	20	9	34	8	38
Coefficient de corrélation	0,98	0,84	0,96	0,96	0,89	0,90	0,94	0,70	0,87	0,77	0,92
Erreur sur $(\Delta I)^{1/4}$ %	5	10	9	8	7	6	6	10	7	10	5
$(\Delta I)^{1/2}$	0,2177	0,4048	0,6031	0,2030	0,4830	0,1902	0,2041	0,0951	0,1624	0,1224	0,2542
ψ	1	1	1	1,051	1,173	1	1,051	1	1	1,009	1,016
$b_i \propto n(\Delta I)^{1/2} \psi$	0,3464	0,6441	0,9597	0,3180	0,8455	0,2576	0,3192	0,1381	0,2358	0,1841	0,3847
k_i Pente de la droite de "linéarité"	0,1841			0,0266		0,00797	0,03124	0,007266		0,1095	
Rapport des constantes de BI	$\frac{B_{CS_2}}{B_{benzène}} = 6,9 \pm 1,4$					$\frac{B_{fréon113}}{B_{benzène}} = 0,25 \pm 0,06$		$\frac{B_{CCl_4}}{B_{benzène}} = 0,065 \pm 0,01$			

Tableau [10] - Biréfringence induite

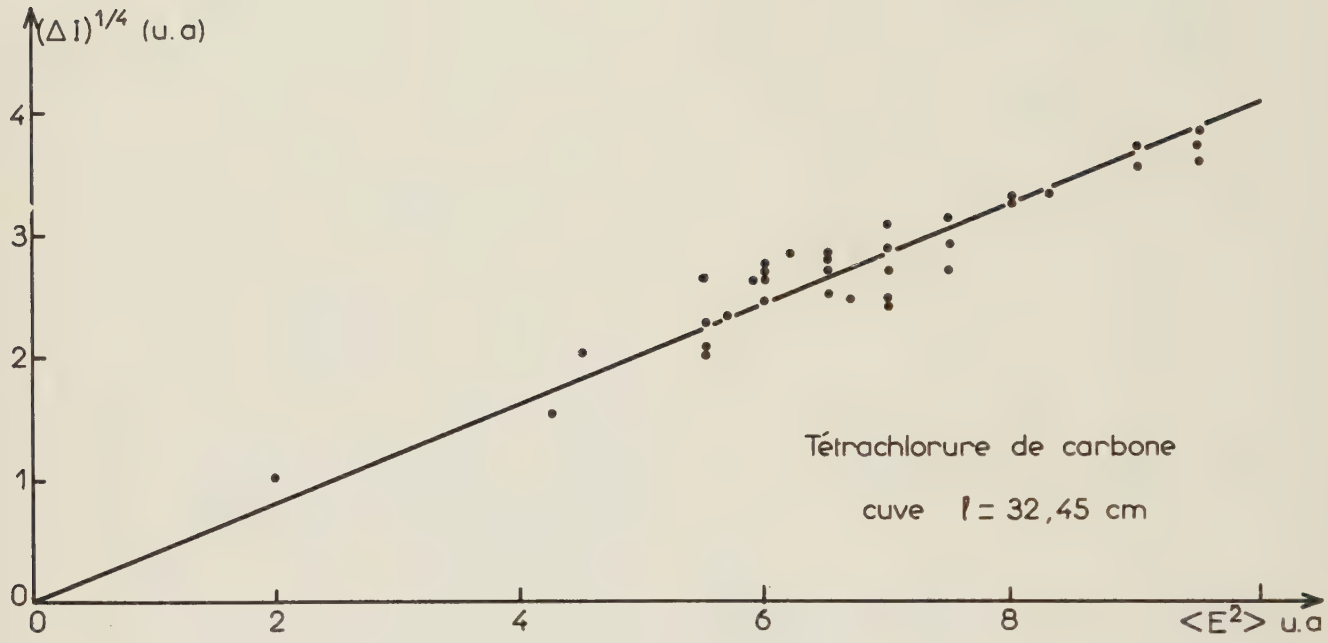


Figure 11 : Variation du signal d'analyse en fonction de la puissance inductrice dans le cas du montage λ_{ind} = 1,06 µ - λ_{ana} = 0,53 µ.

COMPARAISON DES INFORMATIONS OBTENUES
PAR BI ET PAR DRD

I - ETUDE CRITIQUE DE NOS RESULTATS

Nos résultats de BI, rassemblés tableau [11] avec ceux obtenus par MAYER et GIRES (2), PAILLETTE (5), SHIMIZU (6), et des valeurs de constantes relatives d'EKS (14) nous conduisent à plusieurs constatations :

a) nos résultats voisins de ceux de MAYER et GIRES, qui avaient étudié des composés de forte anisotropie, sont très différents de ceux obtenus par PAILLETTE et de ceux obtenus par EKS pour les liquides ne possédant pas de moment dipolaire permanent.

b) La variation de nos rapports $B_{CS_2}/B_{benzène}$ avec les différentes longueurs d'onde ne peut être totalement imputée à la dispersion des points expérimentaux mais, plus probablement, à la dispersion de l'anisotropie optique moléculaire.

Par contre, le benzène, le toluène et le mésitylène, ayant des structures très voisines, les rapports $B_{mésitylène}/B_{benzène}$ et $B_{toluène}/B_{benzène}$ sont, comme prévu, pratiquement indépendants de la longueur d'onde.

1 - Différence entre les divers résultats

1.1 Différence entre nos résultats et ceux de PAILLETTE

Aucune raison évidente ne semble pouvoir expliquer cette différence. Cet écart ne peut être attribué :

a) à un "effet d'appareil" dans nos montages, puisqu'avec deux montages de conceptions totalement différentes et sans élément commun, nous avons obtenu les mêmes résultats.

$B/B_{benzène}$	BI NOS RESULTATS			MAYER & GIRES BI (2)	SHIMIZU BI (6)	PAILLETTE BI (5)	KERR STATIQUE Le Fevre (14)
	λ_{ind}=0,6943µ λ_{ana}=0,4416µ	λ_{ind}=1,06 µ λ_{ana}=0,53 µ	λ_{ind}=1,06 µ λ_{ana}=0,6328µ	λ_{ind}=0,6943µ λ_{ana}=0,50 µ	λ_{ind}=0,6943µ λ_{ana}=0,5000µ	λ_{ind}=0,6943µ λ_{ana}=0,4880µ	λ = 0,5890µ
Sulfure de carbone	7,1	6,9	6,6	5,6	4,6	10,45	8,3
Nitrobenzène			5,3	4,7		7,25	8,20
Mésitylène	1,6		1,5				
Toluène	1,3		1,4			2,33 1,65	1,98
Benzène	1	1	1	1	1	1	1
Chloroforme			0,35			0,45	- 8,3
Fréon 113		0,25					
Tétrachlorure de carbone		0,065			0,42	0,128	0,190

Tableau [11] - Comparaison des valeurs relatives au benzène des constantes de BI et d'EKS obtenues expérimentalement

b) à la différence des longueurs d'onde choisies, puisque, d'une part, une de nos expériences utilise des longueurs d'onde très voisines de celles employées par PAILLETTE, et que, d'autre part, divers couples de longueurs d'onde conduisent à des résultats identiques.

Certaines différences peuvent peut-être, expliquer en partie ou totalement l'écart entre les résultats cités :

1° - la différence des moyens utilisés pour polariser les ondes. Nous avons choisi des prismes cristallins alors que PAILLETTE a employé des polaroïds, ou a fait confiance à la polarisation naturelle du monocristal de rubis. Le taux de polarisation n'est certainement pas le même dans les deux expériences.

2° - la différence des gradients énergétiques des faisceaux laser inducteurs : 10 % par mm dans notre cas et 33 % par mm dans l'expérience de PAILLETTE. Un fort gradient énergétique favorise très certainement l'électrostriction (42) (45).

3° - La différence des bruits de fond existant dans les deux appareillages. Ce bruit peut, dans le cas des mesures de BI relatives aux composés de faible anisotropie,masquer ou augmenter le signal détecté. Nous avons essayé de réduire ce bruit,

soit en utilisant un prisme de spath placé sur le trajet du faisceau d'analyse dans nos montages statiques,

soit en augmentant l'intensité du faisceau d'analyse, afin de réduire le rapport bruit/signal, dans notre réalisation utilisant l'onde harmonique.

4° - la différence du filtrage optique : utilisation de filtres uniquement solides dans nos montages, utilisation de filtres solides et liquides dans les expériences de PAILLETTE.

L'écart entre les valeurs des rapports $B_x/B_{benz.}$, obtenus à partir des mesures de PAILLETTE et de nos expériences, peut, d'ailleurs, fortement être réduit si nous réajustons l'une des deux valeurs de $B_{benzène}$.

1.2. Différence entre nos résultats et ceux d'EKS

L'électrostriction, phénomène anisotrope intervenant probablement en EKS et dont l'influence est minimisée en BI, peut peut-être expliquer tout ou partie de cette différence. En effet, nous avons vu dans la partie théorique que $K_{impulsionnel}$ est notablement différent de $K_{statique}$ dans les expériences de PAUTHENIER concernant le sulfure de carbone. Donc, a fortiori, B doit être différent de $K_{statique}$. Il suffit d'ailleurs d'examiner les valeurs citées dans

la thèse de GIRES (54), tableau [12], pour se persuader qu'une faible anisotropie de l'électrostriction peut contribuer largement à augmenter la constante d'EKS tout particulièrement dans les corps faiblement anisotropes.

Liquide	Variations d'indice dues à	
	Electrostriction $\Delta n\ 10^{-7}$	BI(5) $\Delta n\ 10^{-7}$
Sulfure de carbone	73	270
Nitrobenzène	23	180
Toluène	35	57
Benzène	42	20
Tétrachlorure de carbone	30	3,2

Tableau [12] - Comparaison des variations d'indice dues à l'électrostriction et à la biréfringence induite, d'après GIRES (54).

Ainsi, dans le cas du tétrachlorure de carbone, une anisotropie de 10 % de l'électrostriction produit un effet comparable à l'ensemble orientation-redistribution-hyperpolarisabilité.

2 - Dispersion de l'anisotropie optique moléculaire

Un test statistique sur les valeurs du rapport $B_{CS_2}/B_{benzène}$ obtenues dans les expériences faites à des longueurs d'onde variées, nous a montré que les différences enregistrées sont significatives et ne peuvent être attribuées aux erreurs expérimentales. Nous pensons qu'apparait là la différence de dispersion des anisotropies optiques moléculaires du benzène et du sulfure de carbone avec la longueur d'onde. Cette variation de l'anisotropie optique moléculaire a été mesurée en DRD par J.R. LALANNE (33) (83). Les résultats montrent qu'en première approximation γ obéit à la dispersion prévue par la loi d'HAVELOCK (40), c'est-à-dire :

$$\gamma_\lambda \propto \left[\frac{n_\lambda^2 - 1}{n_\lambda^2 + 2}\right]^2 \qquad [59]$$

Il s'agit en effet d'une première approximation car, comme on peut facilement le concevoir, la dispersion de l'anisotropie optique ne peut être reliée simplement à celle de l'indice de réfraction. Les résultats expérimentaux relatifs au benzène (33) (83) montrent, par exemple, que la dispersion expérimentale est beaucoup plus importante que celle prévue par la formule [59].

Le tableau [13] compare les valeurs calculées, dans l'approximation [59] aux valeurs mesurées. L'accord, compte tenu de cette approximation est très satisfaisant.

Longueurs d'onde	Valeur calculée de $B_{CS_2}/B_{benzène}$	valeur mesurée de $B_{CS_2}/B_{benzène}$
$\lambda_{ind} = 1,06\ \mu$ $\lambda_{ana} = 0,6328\mu$	6,6	6,6
$\lambda_{ind} = 1,06\ \mu$ $\lambda_{ana} = 0,53\ \mu$	6,8	6,9
$\lambda_{ind} = 0,6943\ \mu$ $\lambda_{ana} = 0,4416\ \mu$	7,3	7,1

Tableau [13] - Variations avec la longueur d'onde du rapport $B_{CS_2}/B_{benzène}$.

Pour les calculs de $B_{CS_2}/B_{benzène}$, les valeurs expérimentales non arrondies ont été utilisées.

De même, si, considérant les tableaux [4] et [5] nous comparons les variations de $(n_\lambda^2 - 1 / n_\lambda^2 + 2)^2$ et $\gamma_\lambda / \gamma_{5461}$ avec λ pour le benzène, le toluène et le mésitylène, nous constatons qu'elles sont du même ordre de grandeur. Ainsi, expérimentalement, nous ne devrions distinguer aucune différence entre les rapports $\frac{B_{toluène}}{B_{benzène}}$ ou $\frac{B_{mésitylène}}{B_{benzène}}$ à différentes longueurs d'onde. C'est bien ce que l'expérience montre.

Nous pouvons ainsi estimer que les formules de dispersion énoncées sont en première approximation vérifiées expérimentalement en BI comme en DRD (83). Nous les appliquerons donc pour comparer les résultats de BI à ceux de DRD.

II - COMPARAISON ENTRE LES RESULTATS OBTENUS PAR BI ET PAR DRD

Comme nous avons pu le constater dans la partie théorique, et à condition de négliger la contribution non linéaire à la constante de BI due à l'hyperpolarisabilité, nous pouvons directement relier les résultats expérimentaux obtenus en BI et en DRD. En tenant compte de la dispersion de l'anisotropie optique moléculaire avec la longueur d'onde, la formule liant i et B s'écrit :

$$\frac{i_{\lambda_{Ray\ x}}}{i_{\lambda_{Ray\ b}}} = \frac{B_{\lambda_{ind}\ \lambda_{ana\ x}}}{B_{\lambda_{ind}\ \lambda_{ana\ b}}} \frac{n_{\lambda_{ana\ x}} (n^2_{\lambda Ray}-1)^4_x (n^2_{\lambda ind}+2)_x (n^2_{\lambda ana}-1)_b (n^2_{\lambda ind}-1)^2_b (n^2_{\lambda Ray}+2)^2_b}{n\lambda_{ana\ b} (n\lambda^2_{Ray}-1)^4_b (n\lambda^2_{ind}+2)_b (n^2_{\lambda ana}-1)_x (n^2_{\lambda ind}-1)^2_x (n^2_{\lambda Ray}+2)^2_x}$$

[60]

soit, de manière plus compacte :

$$\frac{i_{\lambda_{Ray\ x}}}{i_{\lambda_{Ray\ b}}} = \frac{B_{\lambda_{ind}\ \lambda_{ana\ x}}\ \xi_x}{B_{\lambda_{ind}\ \lambda_{ana\ b}}\ \xi_b}$$

[61]

Le rapport ξ_x/ξ_b étant toujours voisin de 1, la comparaison directe des rapports expérimentaux bruts i_x/i_b et B_x/B_b est autorisée.

Nos mesures de DRD effectuées sur le photomètre du Centre de Recherches Paul Pascal, et complétée par celles de SUCH (64), ont été faites à λ_{Ray}=0,5461 µ. Les valeurs données sont en très bon accord avec les mesures de la constante de Rayleigh isotrope et du facteur de dépolarisation de COUMOU et coll.(74).

Le tableau [14] permet de comparer nos valeurs expérimentales B_x/B_b et i_x/i_b, ainsi que les valeurs calculées à partir des valeurs expérimentales grâce à l'équation [60]. A titre de comparaison, les valeurs obtenues par PAILLETTE sont indiquées. Nous constatons un accord très satisfaisant dans le cas du sulfure de carbone, du nitrobenzène, du mésitylène, du toluène et du fréon 113. Cet accord semble prouver que la contribution de l'hyperpolarisabilité à la constante de BI est très faible dans le cas de ces composés. Pour deux composés, chloroforme et tétrachlorure de carbone, les valeurs obtenues par BI et par DRD semblent être légèrement différentes. Outre la dispersion des points expérimentaux pouvant expliquer tout ou partie de l'écart enregistré, des raisons expérimentales particulières à la mesure effectuées sur chacun de ces composés peuvent être évoquées pour tenter d'expliquer ces différences.

- <u>chloroforme</u> : B/B_b expérimental vaut 0,35 ± 0,10, B/B_b calculé à partir de la DRD vaut 0,26. Cet écart peut certainement être, en grande partie, expliqué par l'influence du bruit de fond dans le montage λ_{ind} = 1,06 µ λ_{ana} = 0,6328 µ, bruit de fond dû à la faible intensité du faisceau d'analyse et révélé par la faiblesse du coefficient de corrélation : 0,66. C'est la valeur de BI qui est vraisemblablement la moins exacte.

Corps	λ étude Å λ ind λ ana	BI B/B_b expérimental	BI B/B_b calculé à partir de i/i_b exp	BI i/i_b calculé à partir de B/B_b exp	D.R.D. i/i_b λ = 5461 expérimental D.R.D.	BI Paillette i/i_b calculé à partir de B/B_b exp	BI Paillette B/B_b calculé à partir de i/i_b exp	BI Paillette B/B_b expérimental
Sulfure de carbone	10600 6328	6,6 ± 1,1	6,9	7,3	7,59 ± 0,07			
	10600 5300	6,9 ± 1,4	7,1	7,5	7,59 ± 0,07			
	6943 4416	7,1 ± 1,4	7,7	7	7,59 ± 0,07	10,5	6,8	10,45
Toluène	10600 6328	1,4 ± 0,4	1,3	1,4	1,31 ± 0,01			
	6943 4416	1,3 ± 0,2	1,3	1,3	1,31 ± 0,01	2,41	1,3	2,3
Mésitylène	10600 6328	1,5 ± 0,3	1,6	1,5	1,58 ± 0,01			
	6943 4416	1,6 ± 0,3	1,6	1,6	1,58 ± 0,01			
Chloroforme	10600 6328	0,35 ± 0,10	0,26	0,34	0,256 ± 0,002	0,45	0,26	0,45
Nitrobenzène	10600 6328	5,3 ± 0,8	5,8	5,7	6,18 ± 0,06	7,2	6,2	7,25
Tétrachlorure de carbone	10600 5300	0,065 ± 0,01	0,045	0,064	0,0447±0,0004	0,128	0,045	0,128
Fréon 113	10600 5300	0,25 ± 0,06	0,20	0,24	0,196 ± 0,002			

Tableau [14] - Comparaison BI - DRD

- Tétrachlorure de carbone : B/B_b expérimental vaut 0,065 ± 0,01, B/B_b calculé à partir de la DRD vaut 0,045. Cette différence ne pouvant pas être totalement expliquée (test statistique) par la dispersion des points expérimentaux, plusieurs raisons peuvent être évoquées, plus ou moins probables :

a) influence plus marquée des phénomènes parasites dans le cas de ce composé dont la constante de BI est faible. Mais la vérification très satisfaisante des lois $(\Delta I/I)^{1/2} = b < E^2 >$ et $(\Delta I/I)^{1/2}_{< E^2 >} = k\ell$ semble infirmer la présence de tels phénomènes.$^{\ell}$

b) Influence de l'électrostriction. SHEN (43) a calculé que, pour une impulsion laser de 20 ns, et dans le cas du tétrachlorure de carbone $\frac{\Delta n \text{ électrostriction}}{\Delta n \text{ orientation}} \# 0,4$. Cependant, dans une étude cinétique ultérieure du même auteur (44), cet effet est considéré comme négligeable. En appliquant ces calculs au cas du tétrachlorure de carbone, nous avons trouvé une influence relative d'environ 10^{-4}. Nous pensons que cette dernière valeur est beaucoup plus proche de la réalité et que l'électrostriction est toujours négligeable dans le cas étudié.

c) Influence de l'hyperpolarisabilité. Cela nous semble l'hypothèse la plus probable. En effet, si la contribution de la polarisabilité non linéaire est supposée négligeable devant l'orientation pour des molécules de forte anisotropie, elle devient importante en valeur relative dans le cas de molécules de très faible anisotropie. Nous développerons ce point plus loin car la comparaison DRD-BI nous semble permettre la détermination de l'hyperpolarisabilité dans le cas des liquides composés de molécules faiblement anisotropes.

Ainsi, malgré de légères différences pour certains composés, nous pouvons tout de même affirmer que, pour une grande étendue de l'échelle des anisotropies, l'accord entre les informations obtenues par BI et DRD est satisfaisant. Nous pouvons donc espérer déduire des informations identiques sur l'anisotropie optique moléculaire apparente à partir de ces deux méthodes expérimentales différentes et ainsi confirmer les résultats obtenus par l'une ou par l'autre de ces techniques. Les tableaux [15] [16] [17] donnent, pour les diverses expériences, les valeurs de γ^2 déduites des mesures de BI ou de DRD et ramenées à la même longueur d'onde.

A titre indicatif, nous donnons également les valeurs obtenues à partir des résultats de PAILLETTE (5).

De plus, nous pensons que les différences constatées entre les résultats de DRD et ceux de BI lors de l'étude de certains liquides (molécules de faible anisotropies) doivent nous conduire à la détermination de la contribution non linéaire à la BI et par suite à la polarisabilité d'ordre trois de ces molécules.

T = 293° K

Biréfringence induite
λ_{ind} = 0,6943 µ
λ_{ana} = 0,4416 µ

Biréfringence induite Paillette
λ_{ind} = 0,6943 µ
λ_{ana} = 0,4880 µ

Corps	BI $\frac{B\ corps}{B\ benz.}$	BI $\frac{\gamma^2\ corps}{\gamma^2\ benz.}$ avant	BI $\frac{\gamma^2\ corps}{\gamma^2\ benz.}$ après dispersion	BI γ^2 corps λ = 5461 Å	DRD γ^2 corps λ= 5461 Å	BI Paillette γ^2 corps λ = 5461 Å	BI Paillette $\frac{\gamma^2\ corps}{\gamma^2\ benz.}$ avant	BI Paillette $\frac{\gamma^2\ corps}{\gamma^2\ benz.}$ après dispersion	BI Paillette $\frac{B\ corps}{B\ benz.}$
Benzène	1	1	1	30,5	30,5	1			1
Sulfure de carbone	7,1	3,955	3,927	120 ± 24	131 ± 1	181	5,92	5,87	10,45
Toluène	1,3	1,554	1,567	48 ± 9	48,2 ± 0,4	87	1,850	2,823	2,33
Mésitylène	1,6	2,496	2,503	76 ± 13	75,5 ± 0,7				

Tableau [15] - Anisotropie optique moléculaire apparente - Comparaison biréfringence induite et Diffusion Rayleigh Dépolarisée

T = 293° K

Biréfringence induite
λ_{ind} = 1,06 µ
λ_{ana} = 0,6328 µ

Biréfringence induite Paillette
λ_{ind} = 0,6943 µ
λ_{ana} = 0,4880 µ

Corps	BI $\frac{B\ corps}{B\ benz.}$	BI $\frac{\gamma^2\ corps}{\gamma^2\ benz.}$ avant dispersion	BI $\frac{\gamma^2\ corps}{\gamma^2\ benz.}$ après dispersion	BI γ^2 corps λ = 5461 Å	DRD γ^2 corps λ = 5461 Å	BI Paillette γ^2 corps λ = 5461 Å	BI Paillette $\frac{\gamma^2\ corps}{\gamma^2\ benz.}$ avant dispersion	BI Paillette $\frac{\gamma^2\ corps}{\gamma^2\ benz.}$ après dispersion	BI Paillette $\frac{B\ corps}{B\ benz.}$
Toluène	1,4 ± 0,4	1,689	1,720	52 ± 15	48,2 ± 0,4	87	2,850	2,823	2,33
Mésitylène	1,5 ± 0,3	2,359	2,406	73 ± 15	75,5 ± 0,7				
Benzène				30,5	30,5	30,5			
Sulfure de carbone	6,6 ± 1,1	3,804	4,128	126 ± 21	131 ± 1	181	5,92	5,87	10,45
Chloroforme	0,35 ± 0,1	0,346	0,341	10 ± 3	7,76 ± 0,07	14	0,451	0,450	0,45
Nitrobenzène	5,3 ± 0,8	5,71	6,02	184 ± 28	201 ± 4	238	7,799	7,788	7,25

Tableau [16] - Anisotropie optique moléculaire apparente - Comparaison biréfringence induite et Diffusion Rayleigh Dépolarisée

Biréfringence induite
λ_{ind} = 1,06 µ
λ_{ana} = 0,53 µ

Biréfringence induite Paillette
λ_{ind} = 0,6943 µ
λ_{ana} = 0,4880 µ

Corps	BI $\frac{B\ corps}{B\ benz.}$	BI $\frac{\gamma^2\ corps}{\gamma^2\ benz.}$ avant dispersion	BI $\frac{\gamma^2\ corps}{\gamma^2\ benz.}$ après dispersion	BI γ^2 corps λ = 5461 Å	DRD γ^2 corps λ = 5461 Å	BI Paillette γ^2 corps λ= 5461 Å	BI Paillette $\frac{\gamma^2\ corps}{\gamma^2\ benz.}$ avant dispersion	BI Paillette $\frac{\gamma^2\ corps}{\gamma^2\ benz.}$ après dispersion	BI Paillette $\frac{B\ corps}{B\ benz.}$
Sulfure de carbone	6,9 ± 1,4	3,946	4,28	130 ± 26	131 ± 1	181	5,92	5,87	10,45
Benzène	1	1	1	30,5	30,5	30,5	1	1	1
Tétrachlorure de carbone	0,065±0,015	0,074	0,073	2,2 ± 0,5	1,57 ± 0,01	4,5	0,147	0,147	0,128
Fréon 113	0,25 ± 0,06	0,416	0,403	12 ± 3	9,81 ± 0,09				

Tableau [17] - Anisotropie optique moléculaire apparente - Comparaison biréfringence induite et Diffusion Rayleigh Dépolarisée

IMPORTANCE DES PHENOMENES DE REDISTRIBUTION ET DE FLUCTUATIONS RADIALES EN BI ET DRD

I - METHODE DE DETERMINATION

Comme nous l'avons indiqué dans la partie théorique, les phénomènes de redistribution en BI et de fluctuations radiales en DRD ont une même origine. Ils s'expriment au moyen des mêmes éléments :

$$b^{RED}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}} = \frac{4\pi\rho}{5kT}\,\alpha^2_{\lambda_{ind}}\,\alpha^2_{\lambda_{ana}}\left(1 + \frac{28}{5}\,\kappa_{\lambda_{ind}}\,\kappa_{\lambda_{ana}} + \ldots\right) J_R$$

$$i^{RED}_{\lambda_{Ray}} = \frac{4\pi\rho}{5}\,\alpha^4_{\lambda_{Ray}}\left(1 + \frac{28}{5}\,\kappa^2_{\lambda_{Ray}} + 2\,\kappa^3_{\lambda_{Ray}} + \ldots\right) J_R$$

Afin de déterminer l'importance de leur contribution au phénomène global, nous avons procédé de la façon suivante.

1° - Nous avons supposé que la molécule de tétrachlorure de carbone est isotrope. La totalité de la diffusion anisotrope de ce liquide est alors attribuée aux fluctuations radiales.

2° - Nous avons, toujours dans le cas du tétrachlorure de carbone et à partir de notre valeur expérimentale $(i/\mathcal{E})_{CCl_4}$ calculé J_R par la relation :

$$J_R = 2 < r_q^{-6} > = \frac{15\,\lambda^4}{16\rho\,\pi^4\,(n^2+2)^2\,\alpha^4}\,\frac{i}{\mathcal{E}} \qquad \boxed{62}$$

3° - Nous avons appliqué le modèle de KIRKWOOD [29], conduisant à la proportionnalité entre J_R et ρ^2, pour calculer les J_R des autres composés étudiés.
4° - Ayant mesuré ou ayant à notre disposition les valeurs de $i^{total}_{\lambda_{Ray}}$, nous pouvons ainsi déterminer la contribution des fluctuations radiales ou de la redistribution à la DRD ou à la BI.

Nous pouvons aussi effectuer ces évaluations en utilisant l'anisotropie optique moléculaire apparente définie à partir de J_R par :

$$\gamma^{2\ RED}_{Ray} = 18\ \alpha^4\ (1 + \frac{28}{5}\kappa^2 + 2\kappa^3 \ldots) \langle r^{-6}_{pq} \rangle = 9\alpha^4 (1 + \frac{28}{5}\kappa^2 + 2\kappa^3 \ldots)\ J_R \quad |\overline{63}|$$

II - RESULTATS

Les résultats obtenus à partir des mesures d'indice de réfraction, de densité et de DRD sont donnés tableau [18]. Ils sont très proches de ceux déduits des mesures de COUMOU et coll. [74] qui conduisent à $\gamma^{2\ RED}_{CCl_4} = 1{,}555\ \text{Å}^6$.

Nous pouvons ainsi constater que, comme indiqué dans la partie théorique, et pour les liquides étudiés (excepté le tétrachlorure de carbone), la part due à la redistribution est faible devant celle due à l'orientation (inférieure ou égale à 10 %). Par contre, dans le cas des liquides faiblement anisotropes, cette contribution devient très importante et même prépondérante (tétrachlorure de carbone, cyclohexane).

Liquide	ρ 10^{21} ues	α $\mathring{A}^3$	κ	$\langle r_{pq}^{-6} \rangle$ 10^{41} cm^{-6}	J_R 10^{41} cm^{-6}	$1+\frac{28}{5}\kappa^2+2\kappa^3$	γ^2 RED $\mathring{A}^6$	γ^2 $\mathring{A}^6$	i RED 10^{-27} ues	i mesuré 10^{-27} ues	$\frac{\text{RED}}{\text{OR + RED}}$
Tétrachlorure de carbone +	6,20	10,5	0	72,03	144,06	1	1,576	1,576	2,729	2,729	1,00
Chloroforme +	7,41	8,23	- 0,094	102,95	205,90	1,047	0,8896	7,76	1,816	16,057	0,115
Fréon 113 *	5,07	10,40	0,10	48,11	96,22	1,058	1,072	9,81	1,518	13,889	0,109
Benzène +	6,73	10,32	- 0,19	84,85	169,70	1,19	2,061	30,5	3,873	57,320	0,068
Toluène +	5,63	12,26	0,20	59,49	118,98	1,24	3,00	48,2	4,717	75,779	0,062
Mésitylène *	4,31	16,28	- 0,17	34,78	69,57	1,15	5,038	75,5	6,064	90,869	0,067
Nitrobenzène +	5,86	12,92	0,224	64,33	128,65	1,30	4,194	201	6,863	328,917	0,021
Sulfure de carbone +	9,91	8,74	0,366	183,94	367,88	1,848	3,57	131	9,879	362,53	0,027

+ α et κ obtenus à l'état gazeux (91)

* " " " " liquide à partir de nos mesures d'indice et de DRD

Tableau [18] - Coefficient de corrélation radiale J_R et importance de la redistribution

DETERMINATION DE L'HYPERPOLARISABILITE DANS LE CAS DE MOLECULES DE FAIBLE ANISOTROPIE

I - PRINCIPE

Ainsi que les équations |47| et |48| le montrent, les informations obtenues par BI et par DRD diffèrent seulement par la contribution non-linéaire due à la polarisabilité d'ordre trois. Si nous choisissons un étalon tel, qu'en BI, la contribution non-linéaire à la constante de BI soit négligeable devant la somme des contributions due à l'orientation et à la redistribution, nous pouvons, en comparant les valeurs relatives des constantes de BI et de DRD par rapport à cet étalon, déterminer la contribution non linéaire à la BI dans le cas de composés faiblement anisotropes.

Les calculs sont rappelés ci-dessous :

<u>Hypothèse</u>

$$b^{NL}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}\,b} \ll b^{OR}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}\,b} + b^{RED}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}\,b}$$

<u>Mesure BI</u>

$$\frac{B_x}{B_b} = \frac{L_x\left(b^{OR}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}\,x} + b^{RED}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}\,x} + b^{NL}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}\,x}\right)}{L_b\left(b^{OR}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}\,b} + b^{RED}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}\,b}\right)} = Y$$

<u>Mesure DRD</u>

$$\frac{i_{\lambda_{Ray\ x}}}{i_{\lambda Ray\ b}} = \frac{L_x\left(b^{OR}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}\,x} + b^{RED}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}\,x}\right)\xi_x}{L_b\left(b^{OR}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}\,b} + b^{RED}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}\,b}\right)\xi_b} = Z$$

soit encore

$$\frac{L_x\left(b^{OR}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}\,x} + b^{RED}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}\,x}\right)}{L_b\left(b^{OR}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}\,b} + b^{RED}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}\,b}\right)} = \frac{i_{\lambda_{Ray\ x}}}{i_{\lambda_{Ray\ b}}}\frac{\xi_b}{\xi_x} = Z\,\frac{\xi_b}{\xi_x}$$

D'où $$\frac{b^{NL}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}\,x}}{b^{OR}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}\,x} + b^{RED}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}\,x} + b^{NL}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}\,x}} = 1 - \frac{Z}{Y}\frac{\xi_b}{\xi_x} \qquad [64]$$

L'équation |79| peut s'écrire :

$$\frac{b^{NL}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}\,x}}{b^{total}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}\,x}} = 1 - \frac{Z}{Y}\left[\frac{(n^2_{\lambda_{ana}}-1)^2(n^2_{\lambda_{ind}}-1)^2(n^2_{\lambda_{Ray}}+2)^2}{n_{\lambda_{ana}}(n^2_{\lambda_{Ray}}-1)^4(n^2_{\lambda_{ind}}+2)}\right]_x\left[\frac{n_{\lambda_{ana}}(n^2_{\lambda_{Ray}}-1)^4(n^2_{\lambda_{ind}}+2)}{(n^2_{\lambda_{ana}}-1)^2(n^2_{\lambda_{ind}}-1)^2(n^2_{\lambda_{Ray}}+1)^2}\right]_b \qquad [65]$$

Dans la pratique, le rapport ξ_x/ξ_b est souvent proche de 1.

Ainsi, nous pouvons déterminer l'importance de la contribution de l'hyperpolarisabilité à la BI. Et si nous connaissons la valeur absolue de la constante de BI, nous pouvons alors calculer le paramètre C défini à partir du tenseur de polarisabilité d'ordre trois par l'une quelconque des équations :

$$C = C^{is} + C^{anis} \qquad [29]$$

avec

$$C^{is} = \frac{1}{15}\left(C_{\alpha\alpha\beta\beta} + 2C_{\alpha\beta\alpha\beta}\right)$$

$$C^{anis} = \frac{1}{6}\left(C_{\alpha\beta\alpha\beta} - C_{\alpha\alpha\beta\beta}\right)$$

ou $$C = C^{sym} + 2C^{antisym} \qquad [66]$$

avec

$$C^{sym} = \frac{1}{10}\left(C_{\alpha\beta\alpha\beta} + C_{\alpha\alpha\beta\beta}\right)$$

$$C^{antisym} = \frac{1}{10}\left(C_{\alpha\beta\alpha\beta} - C_{\alpha\alpha\beta\beta}\right)$$

II - APPLICATION A LA DETERMINATION DE LA POLARISABILITE D'ORDRE TROIS DU TETRACHLORURE DE CARBONE

L'utilisation de la méthode décrite ci-dessus ne permet d'atteindre la contribution non linéaire à la constante de BI que dans le cas de corps peu anisotropes. En effet, dans le cas de molécules fortement anisotropes, la précision des mesures ne permet pas de distinguer ce phénomène alors très petit devant l'orientation et la redistribution moléculaire.

Nous avons donc choisi d'examiner le tétrachlorure de carbone, le benzène servant d'étalon. La faible contribution non linéaire (5 % de K) mesurée dans ce dernier liquide (86) a motivé son choix comme étalon.

1 - Dispositif expérimental

Les dispositifs expérimentaux utilisés pour effectuer les mesures de BI et de DRD sont ceux indiqués dans les chapitres précédents :

- photomètre pour la DRD
- montage $\lambda_{ind} = 1{,}06\ \mu$ $\lambda_{ana} = 0{,}53\ \mu$ pour la BI

2 - Résultats

Les résultats obtenus (92) sont ceux donnés tableau 14.

a) Mesure DRD $\quad \dfrac{i}{i_b} = Z = 0{,}0447 \pm 0{,}0040$

b) Mesure BI $\quad \dfrac{B}{B_b} = Y = 0{,}064 \pm 0{,}010$

La différence entre les deux rapports ne peut, nous l'avons déjà vu, être entièrement expliquée par la dispersion des points expérimentaux de BI. Nous l'avons attribuée à l'influence de l'hyperpolarisabilité.

D'après l'équation [64] nous obtenons :

$$\frac{{}_b{}^{NL}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}}}{{}_b{}^{total}_{\lambda_{ind}\,\lambda_{ana}}} = 1 - \frac{0{,}0447}{0{,}064} \times \frac{\xi_b}{\xi_x}$$

Soit

$$\frac{b^{NL}_{\lambda_{ind}\ \lambda_{ana}}}{b^{total}_{\lambda_{ind}\ \lambda_{ana}\ CCl_4}} \neq 0{,}30$$

3 - Calcul des valeurs absolues des différentes contributions à la constante de BI du tétrachlorure de carbone

Nous avons supposé que seule la redistribution moléculaire contribue à l'anisotropie moléculaire apparente du tétrachlorure de carbone. Il vient alors :

$$b_{CCl_4} = b^{RED}_{CCl_4} + b^{NL}_{CCl_4}$$

$$b^{OR}_{CCl_4} \simeq 0$$

Nous pouvons ainsi obtenir la valeur absolue de la constante de BI du tétrachlorure de carbone en calculant $b^{RED}_{CCl_4}$ par exemple

- soit à partir des valeurs de R_{is} et D mesurées par COUMOU (74) à $\lambda_{Ray} = 0{,}5461\ \mu$ grâce à l'équation :

$$b^{RED}_{\lambda_{Ray}} = \frac{8\pi}{kT}\left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^4 \left(\frac{3}{n^2_{\lambda_{Ray}} + 2}\right)^2 \frac{R_{is}\ D}{6-7\ D} \qquad [67]$$

- soit à partir des valeurs expérimentales de DRD

$$b^{RED}_{\lambda_{Ray}} = \frac{i^{RED}_{\lambda_{Ray}}}{kT} \qquad [68]$$

Comme nous l'avons indiqué précédemment, ces deux méthodes donnent des résultats très proches.

A partir de $b^{RED}_{\lambda_{Ray}}$, on obtient facilement $b^{RED}_{\lambda_{ind}\ \lambda_{ana}}$ par la relation :

$$b^{RED}_{\lambda_{ind}\ \lambda_{ana}} = b^{RED}_{\lambda_{Ray}} \left(\frac{n^2_{\lambda_{ind}} - 1}{n^2_{\lambda_{ind}} + 2}\right)^2 \left(\frac{n^2_{\lambda_{ana}} - 1}{n^2_{\lambda_{ana}} + 2}\right)^2 \left(\frac{n^2_{\lambda_{Ray}} + 2}{n^2_{\lambda_{Ray}} - 1}\right)^4 \qquad [69]$$

pour T = 293° K

$\lambda_{Ray} = 0{,}5461\ \mu$ - $\lambda_{ind} = 1{,}06\ \mu$ - $\lambda_{ana} = 0{,}53\ \mu$ -

et avec $k = 1.3804\ 10^{-16}$ ues

Nous avons trouvé les résultats donnés tableau [19].

$i^{RED}_{\lambda_{Ray}}$ ues	$b^{RED}_{\lambda_{Ray}}$ ues	coefficient dispersion	$b^{RED}_{\lambda_{ind}\ \lambda_{ana}}$ ues	$L_{\lambda_{ind}\ \lambda_{ana}}$ ues	$B^{RED}_{\lambda_{ind}\lambda_{ana}}$ ues
$2,729\ 10^{-27}$	$6,747\ 10^{-14}$	0,9666	$6,523\ 10^{-14}$	$5,045\ 10^{4}$	$3,29\ 10^{-9}$

$B^{NL}_{\lambda_{ind}\ \lambda_{ana}}$ ues	$B_{\lambda_{ind}\ \lambda_{ana}}$ ues	$C_{\lambda_{ind}\ \lambda_{ana}}$ ues
$1,43\ 10^{-9}$	$4,72\ 10^{-9}$	$3,27\ 10^{-36}$

Tableau [19] - Calcul de la valeur absolue de la constante de biréfringence induite du tétrachlorure de carbone.

Nous pouvons ainsi séparer les différentes contributions à la constante de BI du tétrachlorure de carbone pour $\lambda_{ind} = 1,06\ \mu$, $\lambda_{ana} = 0,53\ \mu$ et $T = 293°\ K$.

$B^{OR}_{1,06 - 0,53}$	$\simeq$	0
$B^{RED}_{1,06 - 0,53}$	=	$3,29\ 10^{-9} \pm 0,03\ 10^{-9}$ ues
$B^{NL}_{1,06 - 0,53}$	=	$1,4\ 10^{-9} \pm 0,3\ 10^{-9}$ ues
$B_{1,06 - 0,53}$	=	$4,7\ 10^{-9} \pm 0,4\ 10^{-9}$ ues

A partir de $B^{NL}_{\lambda_{ind}\ \lambda_{ana}}$ nous pouvons calculer la valeur moyenne de la polarisabilité d'ordre trois $C_{\lambda_{ind}\ \lambda_{ana}}$ pour $\lambda_{ind} = 1,06\ \mu$ et $\lambda_{ana} = 0,53\ \mu$.

$$C_{1,06 - 0,53} = 3,3 \pm 0,8\ 10^{-36} \text{ ues}$$

Si nous comparons, tableau [20], cette valeur à celles déjà obtenues par différentes méthodes, nous constatons qu'elle est très proche de celles déduites de mesures d'optique non linéaire. Nous notons aussi un désaccord assez important entre les informations déduites des mesures d'EKS et celles obtenues par mesures "optiques".

Méthodes	Effet Kerr statique		Effet Kerr optique		Génération du second harmonique	
Auteurs	Kielich (35)	Meeten (36)	Kielich (34) d'après les résultats de Paillette (5)	ce travail	Kielich d'après les résultats de Mayer (37)	Hauchecorne Mayer Kerhervé (38)
Contribution de la polarisabilité non linéaire à la constante de Kerr totale	48 %	73 %	28 %	30 %		
Polarisabilité moyenne d'ordre trois 10^{-36} ues	6,5	9 ± 1	2,15	3,3±0.8	3,6	2,1

Tableau [20] - Hyperpolarisabilité du tétrachlorure de carbone.

A partir de la valeur absolue de la constante de BI du tétrachlorure de carbone, nous pourrions évidemment calculer, grâce à nos mesures relatives de BI, les valeurs absolues des constantes de BI des différents liquides. Nous pensons cependant que l'imprécision sur B_{CCl_4} et l'importance du rapport B/B_{CCl_4} pour la plupart des liquides étudiés (108 pour le sulfure de carbone, par exemple) ne permettent pas d'obtenir actuellement une précision suffisante.

4 - Conception d'un nouveau dispositif de mesure de la polarisabilité d'ordre trois dans le cas de molécules faiblement anisotropes

Afin de systématiser et de rendre plus simples les mesures d'hyperpolarisabilité dans le cas de molécules faiblement anisotropes, et aussi tenter d'augmenter la précision de ces mesures, nous proposons un nouveau dispositif de mesure.

4.1. Principe

Très inspiré du montage que nous avons conçu pour les mesures de BI dans le cas de composés faiblement anisotropes, ce dispositif doit permettre des mesures simultanées de BI et de DRD. La comparaison des résultats obtenus, après un choix

judicieux du liquide étalon, conduit à la polarisabilité moléculaire d'ordre trois.

Le schéma de principe est donné figure |12|. La principale difficulté provient du grand nombre de signaux à mesurer en même temps. Un système d'accumulation de données,semblable à celui déjà réalisé au Centre de Recherches Paul Pascal (89) et utilisé dans certaines de nos expériences (78),permet de résoudre ce problème. En commandant les tirs lasers par l'ordinateur Digital Equipment PDP8, qui, de plus, acquiert et traite les données expérimentales, effectue les calculs et trace les courbes correspondantes (78), nous disposons d'un ensemble entièrement automatisé.

Les avantages d'un tel système semblent nombreux car, outre la facilité d'utilisation due à l'automatisation (les seules difficultés expérimentales étant réduites à la préparation de l'échantillon et à la vérification du bon fonctionnement de l'ensemble), ce dispositif permettrait :

- d'effectuer pour chaque liquide un grand nombre de tirs laser et ainsi d'augmenter la précision de la mesure,
- de mesurer BI et DRD aux mêmes longueurs d'onde λ_{ind} et λ_{ana} et d'éviter ainsi l'utilisation des formules de dispersion,
- d'obtenir simultanément un grand nombre de renseignements qui ne peuvent être obtenus que successivement dans les expériences actuelles (référence inducteur, référence analyse, signal BI, signal DRD, transmission inducteur).

Ce dispositif de mesure, d'utilisation relativement aisée, est en cours d'adaptation à l'expérience proposée. Il permettra ainsi l'étude systématique du tenseur de polarisabilité non linéaire d'ordre trois de molécules peu anisotropes.

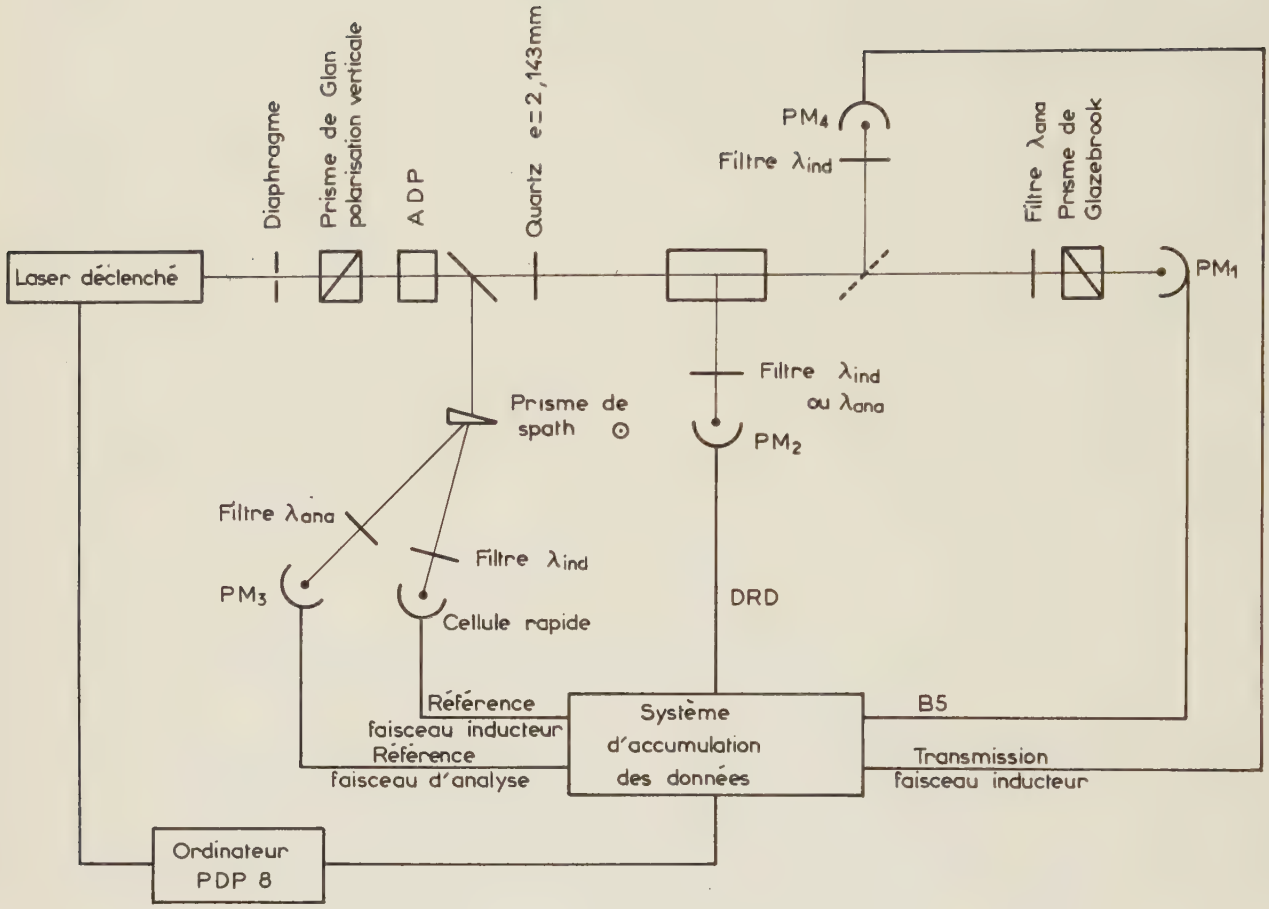


Figure 12 : Dispositif automatisé de mesure de la polarisabilité moléculaire d'ordre trois dans le cas de composés faiblement anisotropes.

CONCLUSION

CONCLUSION

Du point de vue technologique, nous avons successivement :

1°) participé à la mise au point d'un laser déclenché Nd^{+++}/verre et Cr^{+++}/rubis bien adapté à la recherche fondamentale par le choix des longueurs d'onde offertes : 0,6943 μ et 0,3471 μ, 1,06 μ et 0,53 μ, et par la gamme des puissances fournies 0-100 MW/cm^2,
2°) amélioré les montages de BI déjà utilisés : diminution du bruit, adaptation à différentes longueurs d'onde pour l'onde inductrice et l'onde d'analyse...,
3°) conçu un montage original particulièrement adapté aux mesures de BI dans le cas de composés à molécules faiblement anisotropes,
4°) proposé l'adaptation et débuté la réalisation d'un dispositif automatisé permettant une mesure aisée de la polarisabilité moléculaire d'ordre trois de molécules faiblement anisotropes.

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus et leur accord avec les éléments théoriques que nous avons formulés, nous semblent éclairer d'un jour nouveau la biréfringence induite par les ondes lumineuses intenses et la diffusion Rayleigh dépolarisée de ces mêmes ondes. Les conclusions suivantes peuvent être formulées quant à l'interaction entre les ondes lasers déclenchés et les liquides moléculaires :

1 - <u>Dans le cas de molécules fortement anisotropes</u> (par exemple celles pour lesquelles $\gamma^2 \geqslant 30\ \mathring{A}^6$)

Biréfringence induite et diffusion Rayleigh dépolarisée traduisent identiquement le phénomène d'orientation. L'information contenue dans les deux phénomènes conduit à la détermination de l'anisotropie de la molécule au sein du liquide, qui s'écrit dans le cas de molécules de LANGEVIN :

$$\gamma^2 (1 + J_A)$$

L'hyperpolarisabilité (BI) et la redistribution moléculaire (BI et DRD) sont alors masquées par l'orientation (BI et DRD).

2 - Dans le cas de molécules isotropes ou peu anisotropes (par exemple celles pour lesquelles $\gamma^2 < 30$ Å^6)

La redistribution (BI et DRD) et l'hyperpolarisabilité(BI)masquent l'orientation (BI et DRD). Les deux techniques, utilisées conjointement, permettent alors le fractionnement des contributions. Nous avons pu ainsi, après évaluation de l'importance relative de l'orientation et de la redistribution moléculaires, séparer les différentes contributions à la constante de BI dans le cas du tétrachlorure de carbone et mesurer sa polarisabilité moléculaire d'ordre trois.

Nous avons, de plus, évalué les parts respectives de la redistribution et de l'orientation moléculaires pour tous les composés étudiés.

Cette étude devrait, à notre avis, être poursuivie en vue :

1°) d'une meilleure connaissance des corrélations d'orientation dans les liquides. Nous pensons, évidemment, à l'étude des variations thermiques de la biréfringence induite déjà entreprise au laboratoire (90) et actuellement approfondie.
2°) de la réalisation de montages de biréfringence induite initiée par des impulsions lasers bloqués en phase, de quelques dizaines de picosecondes de durée. Nous pourrions ainsi juger définitivement de l'influence de l'électrostriction dans le comportement des ondes déclenchées en interaction avec les milieux denses. Un laser bloqué en phase est actuellement en cours de montage dans notre laboratoire.
3°) de l'étude systématique des propriétés non linéaires moléculaires d'ordre trois par une confrontation judicieuse des résultats de biréfringence induite, de diffusion Rayleigh dépolarisée et de diffusion harmonique non linéaire par les molécules centro-symétriques (78).

Il faut enfin, souhaiter qu'un modèle satisfaisant puisse rapidement rendre compte de l'effet Kerr statique, afin de clarifier une situation bien confuse dans ce domaine.

APPENDICE

APPENDICE

- *TRAITEMENT MATHEMATIQUE DES RESULTATS*

Les résultats nous parviennent sous la forme décrite par l'oscillogramme ci-dessous (photo [10]).

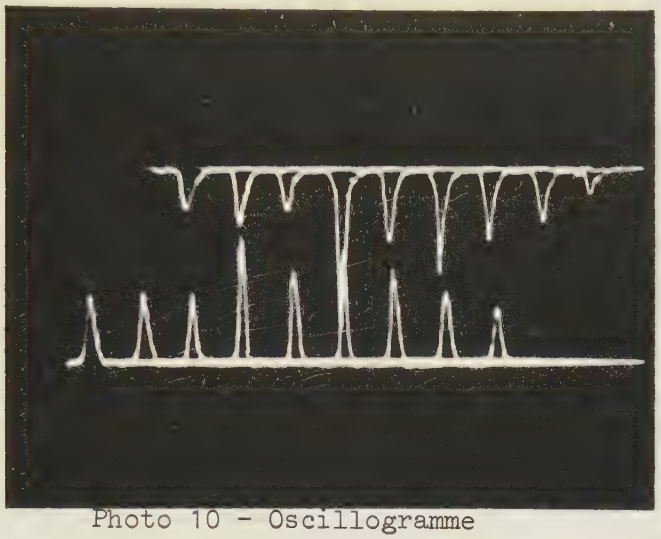


Photo 10 - Oscillogramme

Les pulses du bas donnent la valeur de la puissance inductrice, les pulses du haut la perturbation induite sur le faisceau d'analyse. Le grand nombre des paramètres qui interviennent dans la mesure des deux quantités, les fluctuations dans la répartition énergétique du laser inducteur (75) et dans l'intensité du laser d'analyse provoquent une dispersion assez importante des points et font que :

- sauf cas exceptionnel, il est difficile de déterminer avec seulement quelques points les caractéristiques de la liaison puissance inductrice-perturbation induite.

L'erreur sur la mesure de la hauteur des pulses (emploi d'un épiscope ou d'une loupe) est très inférieure à la fluctuation moyenne de l'amplitude. Il faut donc effectuer un nombre de mesures assez important et faire subir aux résultats un traitement statistique afin de déterminer les caractéristiques de la liaison puissance inductrice-perturbation induite. L'erreur expérimentale est alors donnée par les écarts types de ces caractéristiques. La liaison la plus simple et la plus facile à tester étant la liaison linéaire, nous avons traité résultats expérimentaux de telle sorte que la liaison théorique puissance inductrice-valeur numérique expérimentale soit linéaire. Ainsi :

$$(\Delta I/I)^{1/2} \propto B < E^2 > \qquad |\overline{70}|$$

La pente de la droite $(\Delta I/I)^{1/2} = f(< E^2 >)$ permet d'obtenir la constante de BI. Le traitement statistique choisi pour calculer la pente de cette droite est un ajustement linéaire par la méthode des moindres carrés.

Au lieu de prendre une fonction linéaire, nous aurions pu faire un ajustement par un polynome et considérer l'importance des termes d'ordre supérieur. Mais cette méthode nécessite l'utilisation d'un ordinateur alors que, pour un ajustement linéaire, une calculatrice du type Programma 101 Olivetti suffit amplement. Nous avons opté pour cette deuxième méthode.

1 - Rappels sur la méthode des moindres carrés

Nous ne définirons ici et ne discuterons que des éléments que nous avons effectivement utilisés dans le traitement et l'analyse des résultats expérimentaux, des ouvrages spécialisés (76) fournissant une documentation importante sur la méthode des moindres carrés.

Soient x_i et y_i les variables observées, y_i étant la variable expliquée et x_i la variable explicative. Dans notre cas

$$y_i \propto (\Delta I/I)^{1/2} \qquad \text{et} \qquad x_i \propto < E^2 >$$

Posons :

$y_i = a' + b'x_i + \varepsilon$ avec ε variable aléatoire résiduelle

ou $y'_i = a' + b'x_i$ y'_i étant la valeur ajustée de y_i

1.1. Conditions d'application

Pour que la méthode des moindres carrés soit applicable, il faut que les six hypothèses suivantes soient simultanément réalisées :

Hypothèse 1 : la variable x_i est une variable observée sans erreur et non aléatoire

Hypothèse 2 : l'espérance mathématique des résidus $\mathcal{E}\{\varepsilon_i\}$ est nulle pour chaque point

Hypothèse 3 : la loi de probabilité du résidu $\mathcal{L}\{\varepsilon_i\}$ est indépendante de la variable x_i

Hypothèse 4 : les résidus sont sans corrélation entre eux $\mathcal{E}\{\varepsilon_i . \varepsilon_j\} = 0$ si $i \neq j$

Hypothèse 5 : la variance résiduelle $V\{\varepsilon_i\}$ relative à un point i est indépendante de ce point.

Hypothèse 6 : la moyenne arithmétique et la variance de la série x_i tendent vers des limites finies quand le nombre de points augmente indéfiniment

$$\lim_{n \to \infty} \bar{x} = \lim_{n \to \infty} \frac{\Sigma x_i}{n} = A$$

$$\lim_{n \to \infty} \sigma^2 = \lim_{n \to \infty} \frac{\Sigma (x_i - \bar{x})^2}{n} = B > 0$$

Quand ces hypothèses sont vérifiées, les coefficients a et b, obtenus par la méthode des moindres carrés, sont des estimateurs de a' et b' :

sans biais $\mathcal{E}\{a\} = a'$ et $\mathcal{E}\{b\} = b'$

et convergents $\lim_{n \to \infty} V\{a\} = 0$ et $\lim_{n \to \infty} V\{b\} = 0$

Hypothèse 7 : si, en plus, la loi de probabilité des résidus est une loi normale, $\mathcal{L}(\varepsilon_i) = \mathcal{N}(0 ; \sigma\{\varepsilon\})$, les estimations sont efficaces (variance de l'estimateur égale au minimum fourni par l'inégalité de Cramer-Rao) et la méthode des moindres carrés est équivalente à la méthode du maximum de vraisemblance (77).

1.2. Détermination et tests des paramètres

1.2.1. Ajustement

$$y' = a + bx \qquad [71]$$

$$b = \frac{\Sigma_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\Sigma_i (x_i - \bar{x})^2} \qquad [72]$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \qquad [73]$$

1.2.2. Variance totale

$$\sigma_x^2 = \frac{1}{n} \Sigma_i (x_i - \bar{x})^2 \qquad \sigma_y^2 = \frac{1}{n} \Sigma_i (y_i - \bar{y})^2 \qquad [74]$$

C'est la variance totale des n observations ou variance des valeurs observées.

1.2.3. Variance conditionnelle ou résiduelle

$$\sigma_R^2 = \frac{1}{n} \Sigma_i (y_i - y'_i)^2 \qquad [75]$$

Cette variance suppose l'existence d'un ajustement. D'où son nom de conditionnelle. C'est la variation de y autour de la droite d'estimation. On ne considère là encore que les valeurs observées.

1.2.4. Coefficient de corrélation

$$r^2 = \frac{\sum_i (y_i - \bar{y})^2 - \sum_i (y_i - y'_i)^2}{\sum_i (y_i - \bar{y})^2} \qquad 76$$

Dire que r^2 vaut 0,80 ou 80 % équivaut à dire que 80 % de la dispersion des y observés sont imputables à la variation de x dont y dépend linéairement. Cette notion est très importante car elle permet de mesurer l'influence des phénomènes parasites, en particulier du bruit.

1.2.5. Variances des valeurs observables

Les valeurs observées ne portant que sur n éléments de la population (c'est-à-dire de l'infinité des points expérimentaux possibles), il faut tenir compte du nombre de degrés de liberté de la population, c'est-à-dire, en fait, du nombre des écarts ν qui peuvent être fixés librement.

a) Variance due à la liaison linéaire

$$s_1^2 = \frac{1}{\nu_1} \sum_i (y'_i - \bar{y})^2 = \sum_i (y'_i - \bar{y}) \qquad 77$$

$\nu_1 = 1$ car, $\bar{y}$ étant fixé, il suffit d'un seul des y'_i pour déterminer les n - 1 autres.

b) Variance résiduelle

$$s_2^2 = \frac{1}{\nu_2} \sum_i (y_i - y'_i)^2 = \frac{1}{n-2} \sum_i (y_i - y'_i)^2 \qquad 78$$

$\nu_2 = n-2$ car la détermination des y'_i pris comme origines des différences $y_i - y'_i$ nécessite deux relations entre les y_i : une pour déterminer $\bar{y}$ et une pour déterminer le coefficient b de la droite ajustée.

c) Variance totale des valeurs observables

$$s^2 = \frac{1}{\nu} \sum_i (y_i - \bar{y})^2 = \frac{1}{n-1} \sum_i (y_i - \bar{y})^2 \qquad 79$$

1.2.6. Comparaison des coefficients d'une droite de régression à ceux d'une droite théorique donnée.

Soit $y' = \bar{y} + b(x - \bar{x})$ la droite de régression observée.

Soit $y = \eta + \zeta(x - \bar{x})$ la relation linéaire théorique entre x et y. Il s'agit de savoir si l'on peut expliquer les écarts $\bar{y} - \eta$ et $b - \zeta$ par le seul jeu des fluctuations aléatoires d'observation.

La fluctuation de $\bar{y}$ est due à celle de chacune des n observations y_i autour de leur moyenne conditionnelle $f(x_i) = y'_i$. Sa variance est estimée par $s_{\bar{y}}^2 = \frac{1}{n} s_2^2$, car s_2^2 est la variance de y_i par rapport à y'_i et que l'on étudie ici la variance d'un moment de l'échantillon, (moment d'ordre 1).

b peut s'écrire :

$$b = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} y_i = \sum_i k_i y_i$$

Donc b est une fonction linéaire des y_i et sa variance est estimée par

$$s_b^2 = \sum_i \left[\frac{(x_i - \bar{x})}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right]^2 s_2^2 \qquad s_2^2 = \frac{s_2^2}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \qquad \boxed{80}$$

car $s_b^2 = \sum_i k_i^2 s_2^2$, les variables y_i étant des variables indépendantes.

Il s'agit maintenant de déterminer si $\bar{y} - \eta$ et $b - \zeta$ sont ou non significativement différents de leurs écarts types estimés, $s_{\bar{y}}^2$ et s_y^2. On pose alors :

$$t_1 = \frac{\bar{y} - \eta}{s_y} \qquad \text{et} \qquad t_2 = \frac{b - \zeta}{s_b}$$

Si n est petit, inférieur à 30, les variables t_1 et t_2 sont distribuées suivant une loi de Student-Fisher. Si n est grand, supérieur à 30, cette loi tend vers une loi normale. On fait un test d'hypothèse $\bar{y} = \eta$ et $b = \zeta$.

1.2.7. Test de linéarité

Le test de linéarité consiste à vérifier que le coefficient de régression b est significativement différent de son écart type s_b. On pose

$$t = \frac{b}{s_b} \qquad \boxed{81}$$

t est distribué comme t_1 et t_2.

On pourrait encore, en remarquant que $t^2 = \frac{b^2}{s_b^2} = \frac{s_1^2}{s_2^2} = F$, tester que la variance due à la liaison linéaire (s_1^2) est significativement plus grande que la variance résiduelle. F suit une distribution de Snédécor à $\nu_1 = 1$ et $\nu_2 = n - 2$ degrés de liberté.

1.2.8. Comparaison de deux coefficients de régression

Si b_1 et b_2 sont deux coefficients de régression calculés sur n_1 couples (x_i, y_i) et n_2 couples (x_j, y_j), il s'agit de tester la différence $b_1 - b_2$ par rapport à son écart type $s_{b_1-b_2}$ tel que $s^2_{b_1-b_2} = s^2_{b_1} + s^2_{b_2}$.

On pose $t_3 = \frac{b_1 - b_2}{s_{b_1-b_2}}$ qui suit une loi normale, si $n_1 + n_2 - 4 > 30$ et est distribué suivant une loi de Student-Fisher, si $n_1 + n_2 - 4 < 30$.

1.2.9. Variance d'une valeur calculée de y'

$y' = \bar{y} + b(x - \bar{x})$ permet de calculer théoriquement la valeur moyenne de y pour une valeur donnée de x.

La valeur moyenne ainsi calculée dépend de la série particulière à laquelle a été ajustée la droite. Comme les y composant cette série, elle est sujette à des fluctuations aléatoires. En remplaçant dans l'équation b et $\bar{y}$ par leurs valeurs, on a :

$$y' = \sum_i \left[\frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})(x_i - \bar{x})}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}\right] y_i = \sum_i k'_i \, y_i$$

D'où $s^2_{y'} = \sum_i k'^2_i \, s_2^2 = s_2^2 \sum_i k'^2_i$

$$s^2_{y'} = \left[\frac{1}{n} + \frac{x - \bar{x}}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}\right] s_2^2 \qquad \boxed{82}$$

On ne tient compte que des valeurs observées et y' est compris entre les valeurs extrêmes observées ou plutôt, le x correspond à y', appartient à l'intervalle des valeurs de x pour lesquelles il y a eu une observation.

Cas d'une prévision

x n'appartient plus à l'intervalle des valeurs pour lesquelles il y a eu une observation. Il faut alors ajouter à la variance de la ligne de régression la variance propre des y soit s_2^2.

$$s^2_{y'\text{prévis.}} = s_2^2 \left[\frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} + 1\right] \qquad \boxed{83}$$

2 - *Application de la méthode des moindres carrés à nos résultats expérimentaux*

Etant donné :

- le grand nombre de photons utilisés lors de la mesure de la puissance inductrice (10^{15} photons sur la cellule),
- la grande différence entre les nombres de photons du signal mesurant la puissance inductrice et de celui correspondant à la perturbation induite (rapport entre les deux $\sim 10^{10}$),
- les caractéristiques du détecteur mesurant la puissance inductrice,
- le faible diamètre du faisceau inducteur qui entoure étroitement le faisceau d'analyse,

nous pouvons supposer que l'hypothèse 1 est vérifiée : la variable x, c'est-à-dire $< E^2 >$, est une variable observée sans erreur et non aléatoire.

Si entre chaque tir laser, nous attendons un temps suffisant pour que le système n'ait pas de mémoire (influence de l'échauffement, tensions dans le barreau etc.), c'est-à-dire s'il n'y a aucune corrélation entre deux tirs successifs, alors les hypothèses 2, 3, 4 et 5 sont vérifiées, l'hypothèse 6 étant toujours satisfaite à cause de la nature de la variable $x \propto < E^2 >$.

Les fluctuations du signal de biréfringence peuvent avoir différentes causes parmi lesquelles la plus importante est sans doute les fluctuations de modes [75] de l'onde laser dont l'influence néfaste peut être minimisée par l'emploi d'une référence quadratique (par exemple génération d'harmonique par un cristal non linéaire (75)(78).

Considérant toujours le phénomène dans son ensemble et constatant que le nombre de photons parvenant sur le photomultiplicateur est d'environ 10^5, nous pouvons considérer qu'il est régi par une loi normale. L'hypothèse 7 est alors vérifiée.

Nous obtenons donc des estimations sans biais, convergents et efficaces.

Si nous tenons compte maintenant de la loi qui relie $(\Delta I/I)^{1/2}$ à $< E^2 >$ (équation [70])

$$(\Delta I/I)^{1/2} \propto B < E^2 > l$$

Nous avons : $b \propto B$

et $a = 0$

Nous pouvons alors :

- soit simplifier les formules d'estimation de b (équation [71]) et, sachant que la droite passe théoriquement par l'origine et par le point moyen $(\bar{x}, \bar{y})$, écrire :

$$b_1 = \frac{\sum_i y_i}{\sum_i x_i} \qquad [84]$$

- soit estimer a et b_2 par les formules [73] et [72] et tester que a n'est pas significativement différent de zéro.

La première méthode est évidemment la plus simple. Nous avons comparé les résultats obtenus par les deux méthodes lors de l'étude phénoménologique, ne conservant,par la suite,que la première.

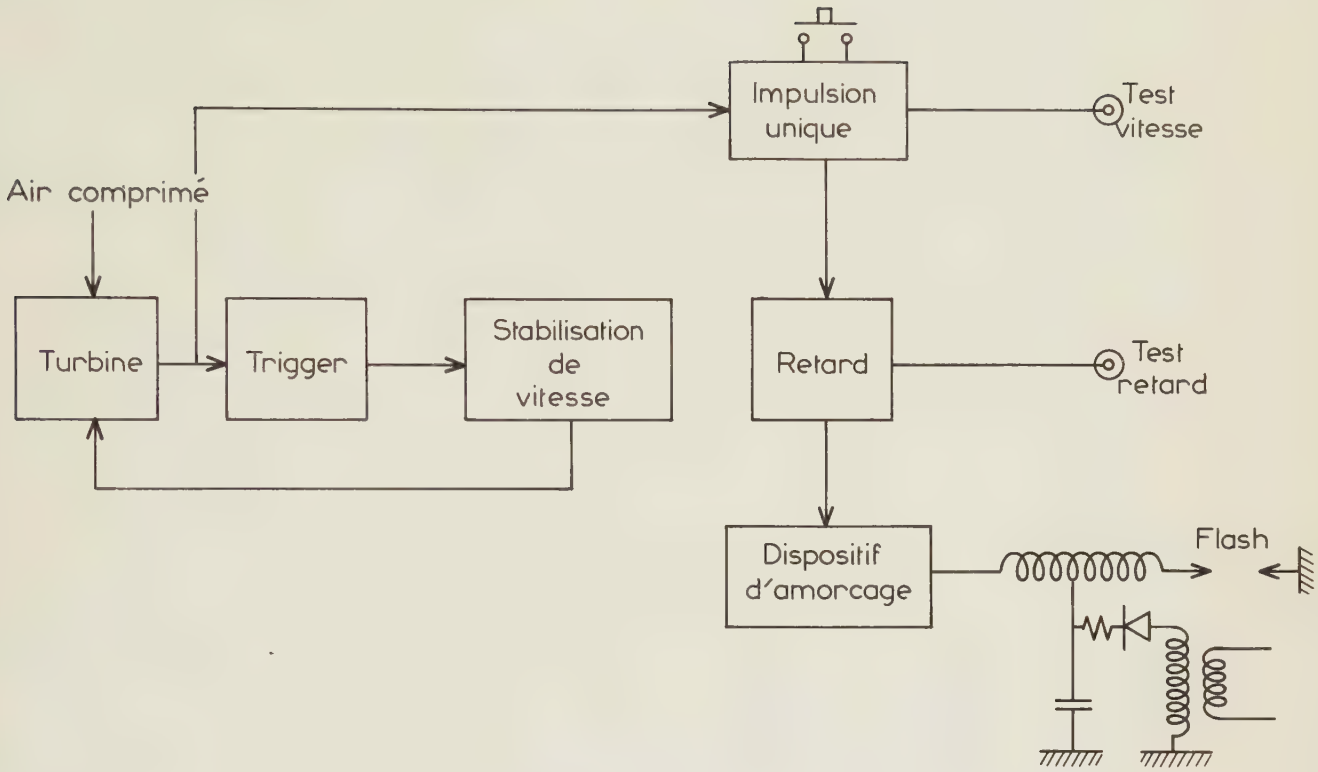
BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

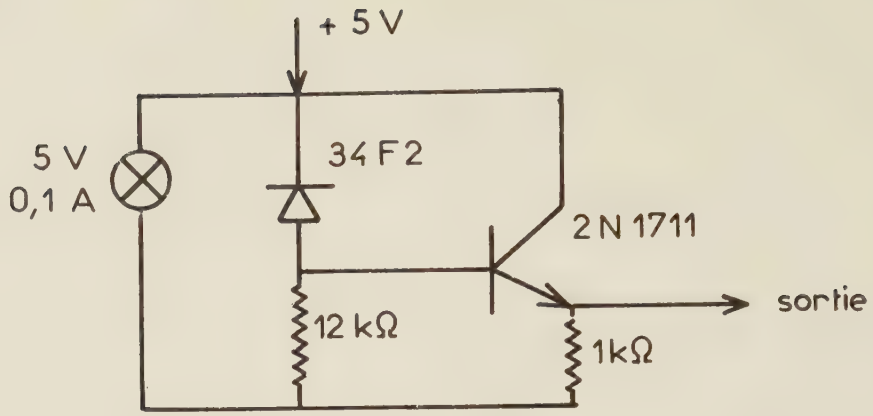
(1) A.D. BUCKINGHAM Proc. Phys. Soc. A 69, 344 (1956).
(2) G. MAYER et F. GIRES C.R. Acad. Sci. Paris 258, 2039 (1964).
(3) S. KIELICH Acta Physica Polon. 30, 683 (1966)
(4) P.W. ATKINS et L.O. BARRON Proc. Roy. Soc. A 304, 303 (1968) et A 306, 119 (1968).
(5) M. PAILLETTE Thèse de doctorat es Sciences Physiques, n° enregistrement au CNRS AO 2906 ; publiée Ann. Phys. 4, 6, 671 (1969) ; C.R. Acad. Sci. 262 B, 264 (1966) ; 264 B, 1785 (1967) ; 266 B, 920 (1968) et 267 B, 29 (1968).
(6) F. SHIMIZU J. Phys. Soc. Jap. 22, 4, 1070 (1967).
(7) A.P. VEDUTA ZhETF. Pis'ma 5, 5, 154 (1967).
(8) A.P. VEDUTA et B.P. KIRSANOV Sov. Phys. JETP Let. 27, 5, 736 (1968).
(9) P. LANGEVIN Le Radium 7, 249 (1910).
(10) M. BORN Ann. Phys. 55, 177 (1918).
(11) P. DEBYE Handb. d. Rad. 6, 754 (1925) et 6, 179 (1934).
(12) C.V. RAMAN et K.S. KRISHNAN Phil. Mag. 7, 3, 713 (1927).
(13) A.D. BUCKINGHAM J. Chem. Soc. 2341 (1957).
(14) C.G. LE FEVRE et R.J.W. LE FEVRE Rev. Pur. App. Chem. 5, 4, 261 (1955).
(15) R.W. HELLWARTH J. Chem. Phys. 52, 4, 2128 (1970).
(16) C. BERGHOLM Ann. d. Phys. 54, 511 (1917).
(17) J. BAUDET et J. PROUTIERE C.R. Acad. Sci. Paris 267, 682 (1968).
(18) J. KERR Phil. Mag. 50, 337 (1875).
(19) J. LARMOR Phil. Trans. 190 A, 236 (1898).
(20) W. VOIGT Ann. d. Phys. 4, 197 (1901).
(21) V.A. ZAMKOV Optic and Spectroscopy 15, 355 (1963)
(22) S. KIELICH Physica 28, 1116 (1962) et IEEE J. Quant. Elec. QE4, 744 (1968).
(23) R.W. HELLWARTH Phys. Rev. 152, 1, 156 (1966).
(24) S. KIELICH et S. WOZNIAK Acta Physica Polon. A 39, 233 (1971).
(25) M. PAUTHENIER Ann. Phys. 14, 239 (1920) ; J. Phys. 5, 312 (1924) ; C.R. Acad. Sci. 1257 (1924) ; J. Phys. 6, 6, 1 (1925) et C.R. Acad. Sci. 121 (1926).
(26) S. KIELICH Phys. Let. 24 A, 7, 383 (1967).
(27) L. LANDAU et E. LIFCHITZ Electrodynamique des milieux continus, Editions de Moscou (Moscou 1969) p.77.
(28) I.E. TAMM Fundamentals of Electrical Theory (Moscou 1954) p. 145.
(29) J.G. KIRKWOOD J. Chem. Phys. 4, 592 (1936).
(30) J. YVON C.R. Acad. Sci. Paris 35 (1936).
(31) P. BOTHOREL J. Colloïd. Sci. 27, 529 (1968).
(32) S. KIELICH Chem. Phys. Letters, 2, 112 (1968).
(33) J.R. LALANNE Thèse de Doctorat d'Etat, n° enregistrement CNRS A.O. 2913, Faculté des Sciences de Bordeaux, 21 mars 1969.
(34) S. KIELICH Proc. Phys. Soc. 90, 847 (1967) et J. Physique 28, 519 (1967).
(35) S. KIELICH Acta Physica Polonica 22, 299 (1962).
(36) J.V. CHAMPION et G.H. MEETEN et Ch. D. WHITTLE J. Chim. Phys. 66, 1964 (1970).
(37) G. MAYER C.R. Acad. Sci. 267 B, 54 (1968).
(38) G. HAUCHECORNE et F. KERHERVE et G. MAYER J. Phys. 32, 47 (1971).
(39) S. KIELICH Acta Physica Polon. A 39, 233 (1971).
(40) T.H. HAVELOCK Proc. Roy. Soc. A 80, 28 (1908).
(41) S. KIELICH Opto-Electronics 1, 75 (1969) et Acta Phy. Polon. 35, 861 (1969).
(42) J. MINARD J. Rech. CNRS. 13, 60, 253 (1962).

(43) Y.R. SHEN Phys. Let. 20, 4, 378 (1966).
(44) Y.R. SHEN et Y.J. SHAHAM Phys. Rev. 163, 2, 224 (1967).
(45) E. KERR IEEE J. Quant. Elec. 6, 10, 616 (1970).
(46) B.K. SCAIFE Proc. Phys. Soc. B 69, 153 (1956).
(47) H. FALKENHAGEN et JACOB Ann. d. Phys. 6, 8, 105 (1950).
(48) H. GOETZ et W. ZAHN z. f. Phys. 151, 202 (1958).
(49) W. ZAHN z. f. Phys. 166, 275 (1962).
(50) S. KIELICH Acta Physica Polon. 34, 1093 (1968).
(51) S. KIELICH Acta Physica Polon. 22, 299 (1962).
(52) Yu.P. RAIZER Sov. Phys. JETP Let. 4, 85 (1966).
(53) Ya.B. ZEL'DOVICH et Yu.P. RAIZER Sov. Phys. JETP Let. 3, 86 (1966).
(54) F. GIRES Ann. Radioélec. 23, 94, 281 (1968).
(55) P.D. MAKER et R.W. TERHUNE et C.M. SAVAGE Phys. Rev. Let. 12, 18, 507 (1964).
(56) C.C. WANG Phys. Rev. 152, 149 (1966).
(57) P.D. MAC WANE et D.A. SEALER App. Phys. Let. 8, 1, 278 (1966).
(58) R.Y. CHIAO et E. GARMIRE et C.H. TOWNES Phys. Rev. Let. 13, 15, 479 (1964).
(59) P.L. KELLEY Phys. Rev. Let. 15, 26, 1005 (1965).
(60) C.C. WANG Phys. Rev. Let. 16, 9, 344 (1966).
(61) D.H. CLOSE, C.R. GIULAND, R.W. HELLWARTH, L.O. HESS, F.J. MAC CLUNG et W.G. WAGNER IEEE J. Quant. Elec. 2, 9, 553 (1966).
(62) R.G. BREWER, J.R. LIFSITZ, E. GARMIRE, R.Y. CHIAD et C.H. TOWNES Phys. Rev. 166, 2, 326 (1968).
(63) T.K. GUSTAFSON, P.L. KELLEY, R.Y. CHIAD et R.G. BREWER App. Phys. Let. 12, 5, 165 (1968).
(64) C. SUCH Thèse de Troisième Cycle n° ordre 779, Faculté des Sciences de Bordeaux, 25 juin 1970.
(65) D.A. KLEIMAN Phys. Rev. 128, 4, 1761 (1962).
(66) N. BLOEMBERGEN Non linear Optics, Frontiers in Physics, Benjamin Inc. New-York (1965).
(67) R.W. MINCK, R.W. TERHUNE et C.C. WANG Proc. IEEE 54, 10, 1357 (1966).
(68) C. CLEMENT et P. BOTHOREL J. Chim. Phys. 878 (1964).
(69) C. CLEMENT Thèse de Troisième Cycle n° ordre 136, Faculté des Sciences de Bordeaux, 23 mars 1962.
(70) J.J. PIAUD J. Chim. Phys. 215 (1962).
(71) J.R. LALANNE J. Physique 30, 643 (1969).
(72) Brevet CNRS n° 102 348 (1967).
(73) A. ARNULF et M. FRANCON Mesures Optiques, Institut d'Optique (Paris 1962).
(74) D.J. COUMOU, J. HIJMANS et E.L. MACKOR Trans. Farad. Soc. 60, 1539 (1964) et 60, 2244 (1964).
(75) J. DUCUING et N. BLOEMBERGEN Phys. Rev. 133, 6 A, 1493 (1964).
(76) E. MORICE et F. CHARTIER, Méthode Statistique, deuxième partie p. 289, Imprimerie Nationale (Paris 1954).
(77) C. LABROUSSE Statistique, Tomes 2 et 3, Dunod (Paris 1968).
(78) S. KIELICH, J.R. LALANNE, F.B. MARTIN Phys. Rev. Let. (1971), à paraître.
(79) M. MAIER, W. ROTHER et W. KAISER Phys. Let. 23, 1, 83 (1966).
(80) E. GARMIRE, R.Y. CHIAD et C.H. TOWNES Phys. Rev. Let. 16, 9, 347 (1966).
(81) S. KIELICH J. Colloïd. et Interface Sci. 33, 142 (1970).
(82) J. HANUS Phys. Rev. 178, 1, 420 (1969).
(83) J.R. LALANNE C.R. Acad. Sci. Paris B 266, 1596 (1968) et Mol. Phys. 19, 2, 227 (1970).
(84) F.B. MARTIN et J.R. LALANNE Phys. Rev. (1971), à paraître.
(83) R. SERVANT J. Phys. 11, 4, 153 (1950).
(86) M.P. BOGAARD, A.D. BUCKINGHAM et G.L.D. RICHKIE Mol. Phys. 18, 575 (1970).
(87) T. BERGQVIST, B. KLEMAN et P. WAHREN Ark. f. Fys. 34, 8, 81 (1966).
(88) G. SEVIN Thèse C.N.A.M.(Paris 1964).
(89) J.R. LALANNE et J.J. PIAUD Rev. Phys. Appl., à paraître.
(90) F.B. MARTIN et J.R. LALANNE Opt. Com. 2, 5, 219 (1970).
(91) S. KIELICH J. Chem. Phys., 46, 4090 (1967).
(92) S. KIELICH, J.R. LALANNE et F.B. MARTIN C.R. Acad. Sci. Paris B 272, 731 (1971).
(93) J.R. LALANNE, C.R. Acad. Sci. Paris, B 265, 1181 (1967)
(94) J.A. AMSTRONG, N. BLOEMBERGEN, J. DUCUING, et P.S. PERSHAN, Phys. Rev. 127, 1918 (1962).
(95) M.F. VUKS, Opt. i. Spektroskopiya, 23, 6, 697 (1966).

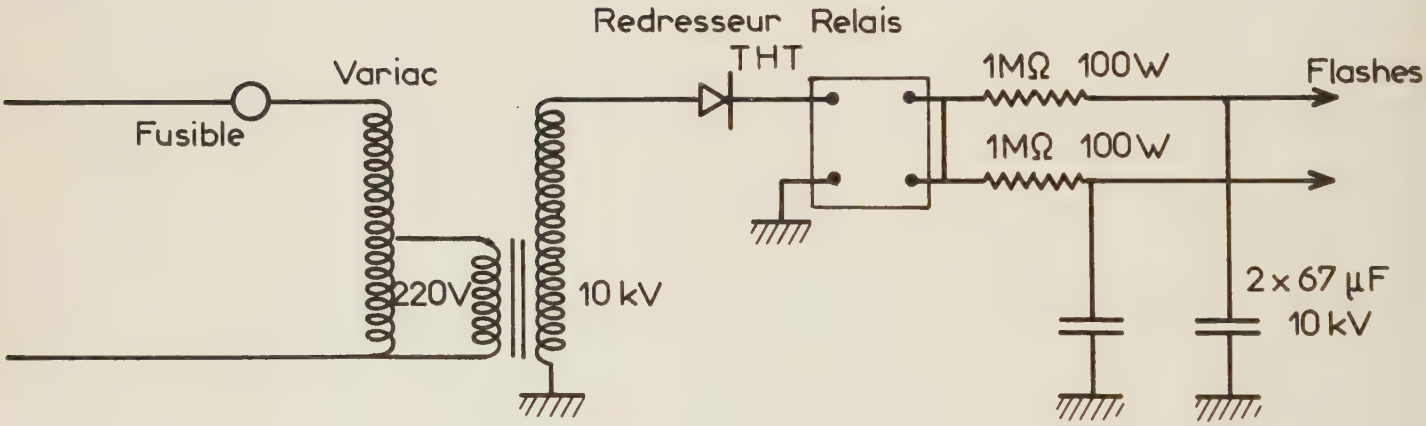
ANNEXES



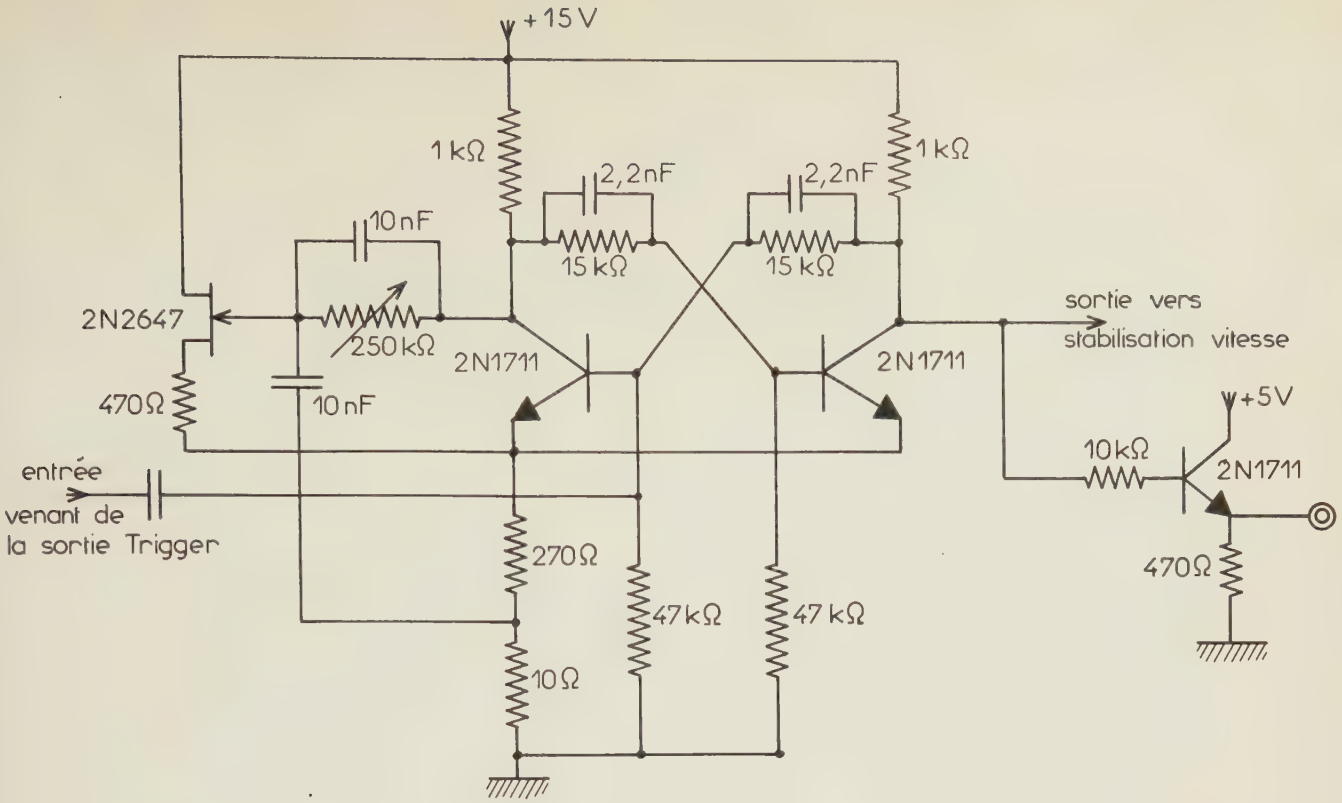
Annexe 1 : Schéma synoptique de l'électronique du laser déclenché.



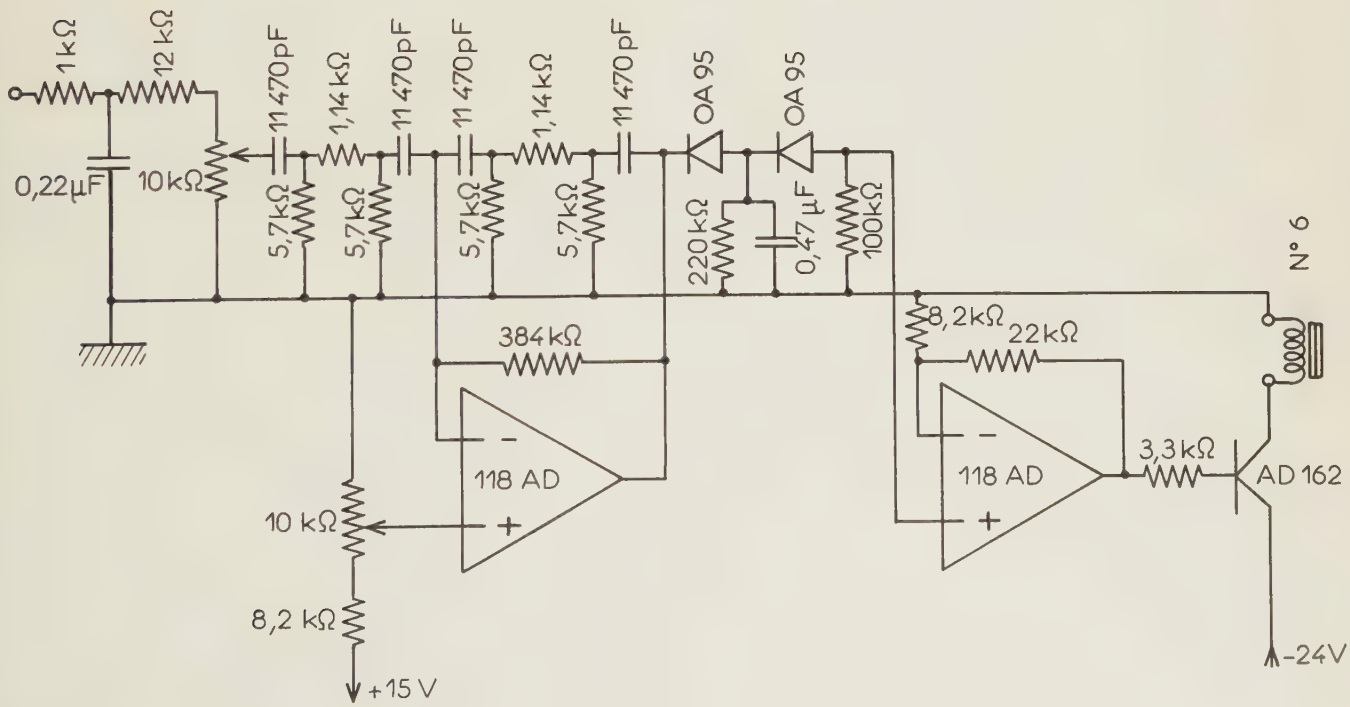
Annexe 2 a : Trigger.



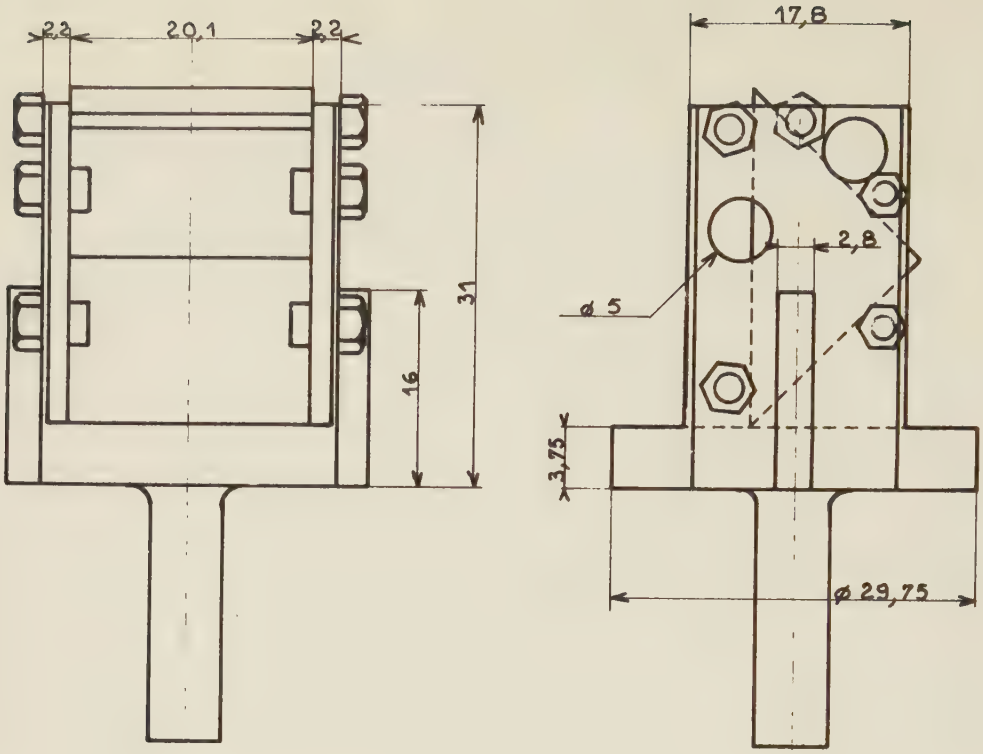
Annexe 2 b : Circuit de charge des flashes.



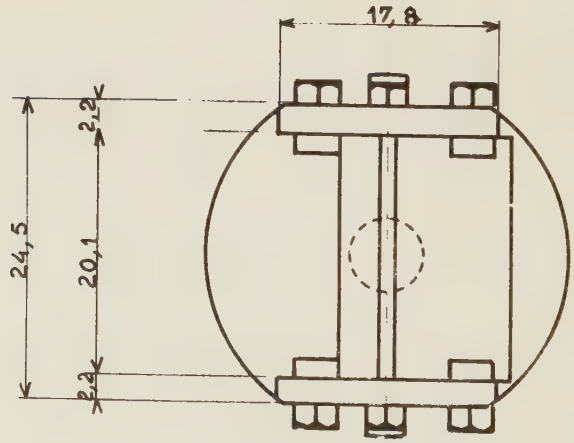
Annexe 3 : Mise en forme des signaux cellule pour la stabilisation de la vitesse de rotation de la turbine.



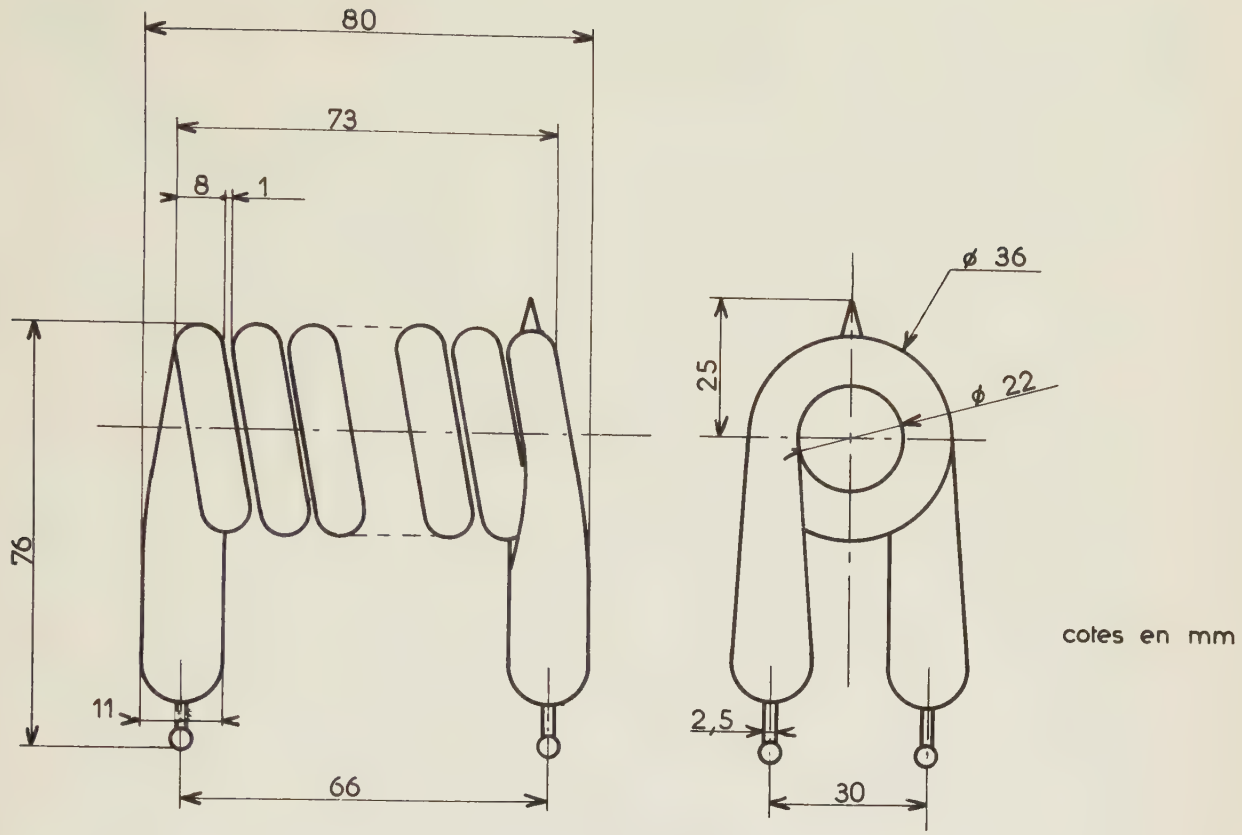
Annexe 4 : Stabilisation de la vitesse de rotation de la turbine.



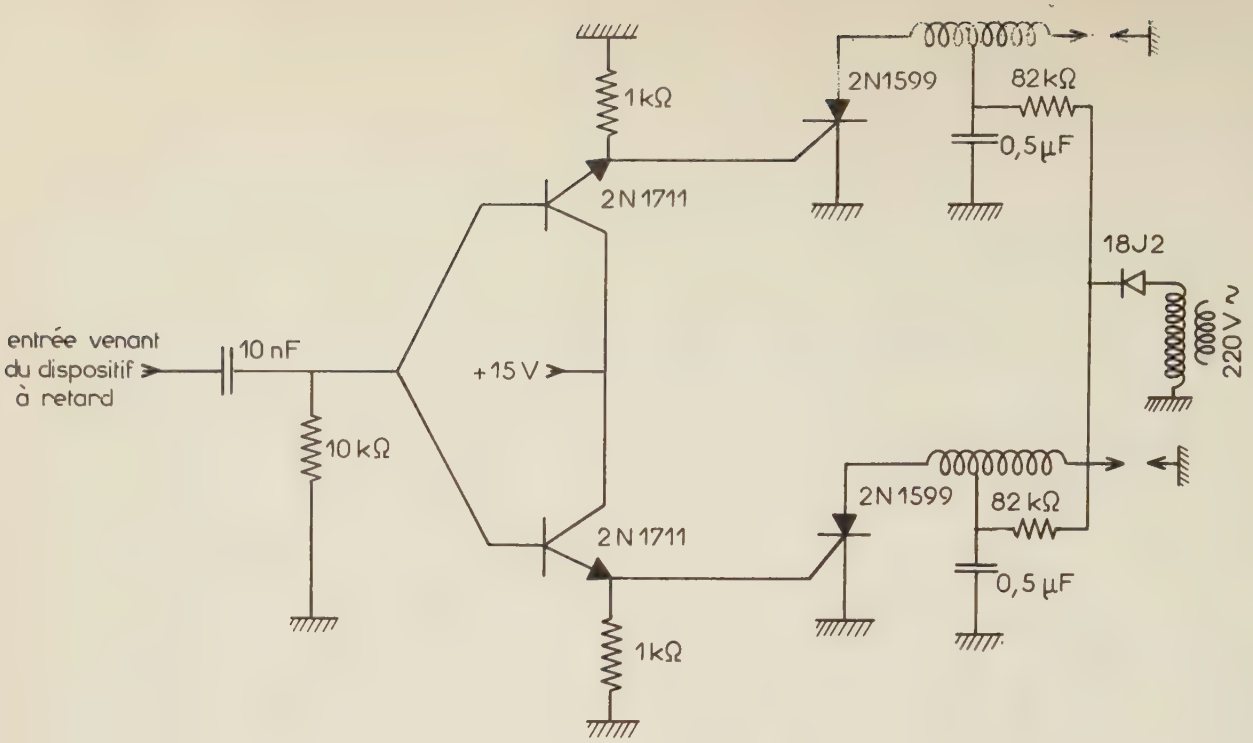
cotes en mm



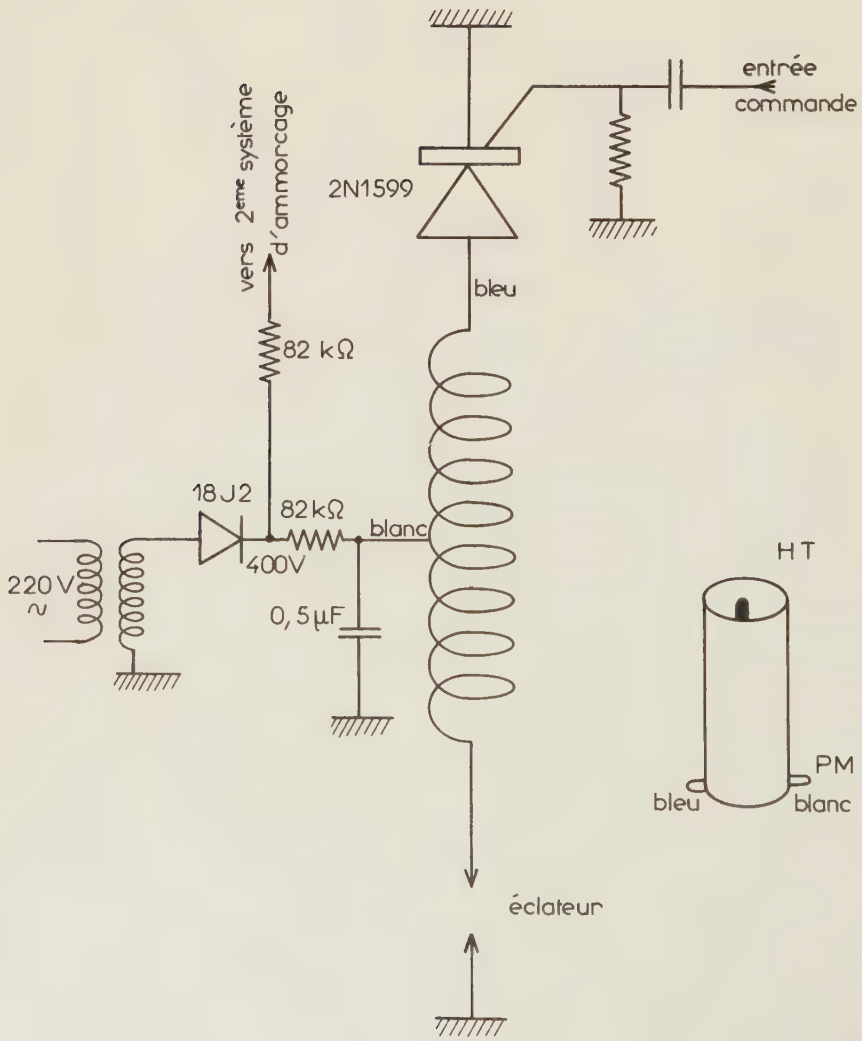
Annexe 5 : Tête de prisme.



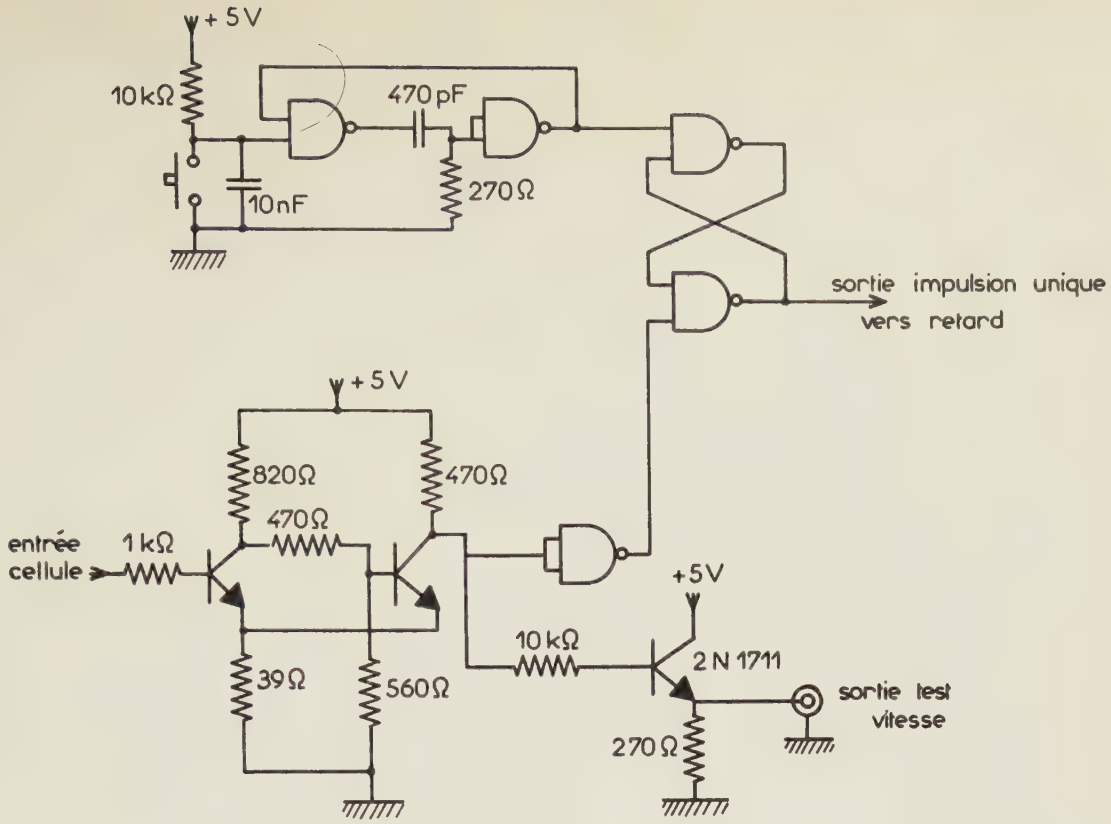
Annexe 6 : Flashesau xénon.



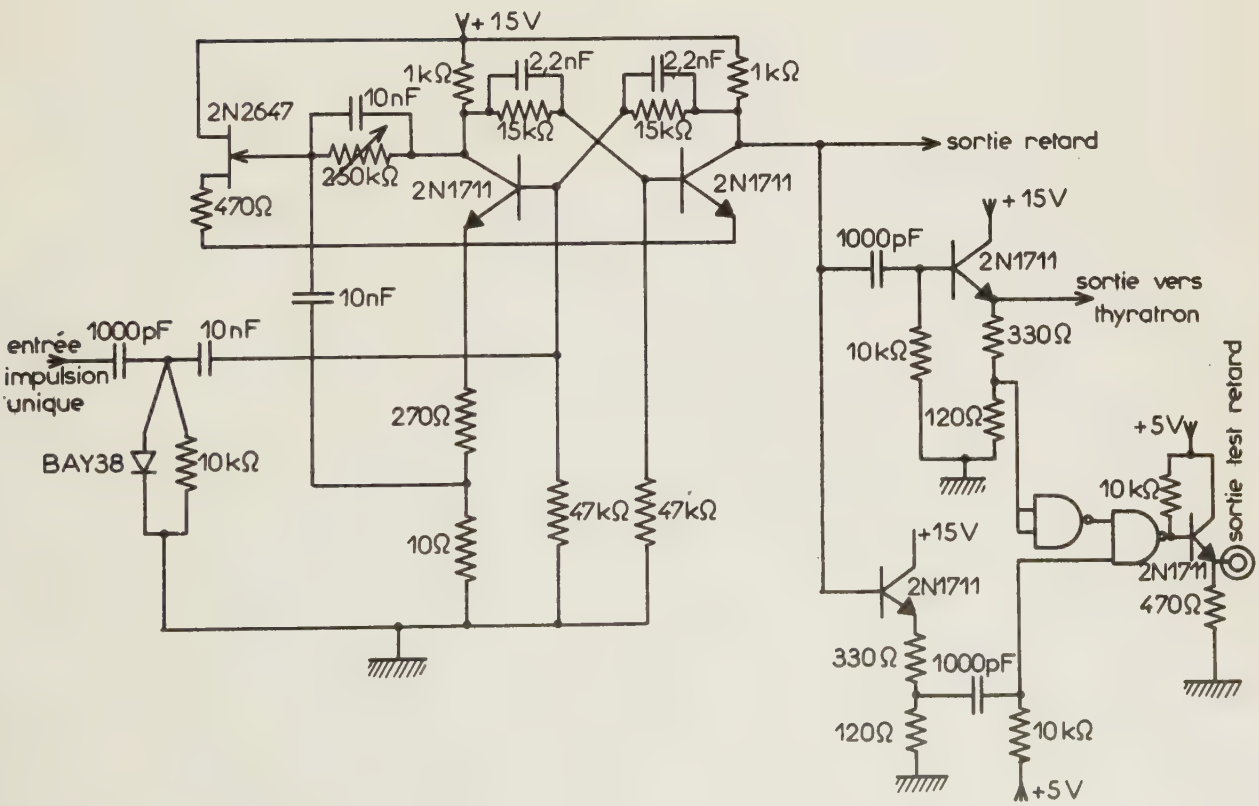
Annexe 7 : Amorçage des flashes.



Annexe 8 : Commande d'amorçage des flashes.



Annexe 9 : Commande d'impulsion unique.



Annexe 10 : Dispositif à retard.

Vu et approuvé

Bordeaux, le 1971

Pour le Président

Le Premier Vice Président

M. RIMPAULT